

Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft

Herausgegeben von **Dr. Hermann Ebert**

Oberregierungsrat und Mitglied bei der Physikal.-Techn. Reichsanstalt

Unter ständiger Mitwirkung von **G. Angenheister, K. Beurlen, E. Kleinschmidt, H. Kienle, A. Leonhard, H. I. Schuhmacher, L. Wolf**

Die Sammlung umfaßt die Gebiete Physik, Physikalische Chemie, Chemie, Astrophysik, Astronomie, Geophysik, Meteorologie, Geologie, Mineralogie, Kristallographie, Elektrotechnik, Glastechnik, Biologie und Medizin.

Die Verfahrens- und Meßkunde der genannten Gebiete will die vielfach zerstreuten Mitteilungen sammeln und in der notwendigen Ausführlichkeit brauchbare Anweisungen für die Verfahren und Messungen geben. Die Aufstellung einer Systematik der Verfahren und Messungen ist beabsichtigt.

Die Physik gliedert: Mechanik allgemein, feste Körper (Ballistik), Flüssigkeiten (Hydrodynamik), Gase (Aerodynamik). — Akustik. — Optik (Beleuchtungs-Lichttechnik). — Wärme. — Elektrizität, Magnetismus, Elektromagnetismus (Elektrodynamik), Hochfrequenz- und Funktechnik. — Molekularphysik. — Atomphysik (Radioaktivität).

Bisher sind erschienen:

Heft 1: **Hermann Ebert**

Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe 4,50 RM.

Heft 2: **Erich Blechschmidt**

Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten 7,80 RM.

Heft 3: **Günter Hahn**

Meßmittel und Prüfverfahren in der mechanisch-technologischen Metallprüfung 7,50 RM.

Heft 4: **Helmut Harms**

Die Dichte flüssiger und fester Stoffe 7,50 RM.

Die Dichte flüssiger und fester Stoffe

von

Helmut Harms

Dr. scient. nat. habil.

Dozent an der Universität Halle-Wittenberg



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Herausgeber dieses Heftes:

Prof. Dr. K. L. Wolf.

Mit 28 Abbildungen

ISBN 978-3-663-00250-5 ISBN 978-3-663-02163-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02163-6

Alle Rechte vorbehalten

DK: 531,75
532,14

Vorwort

Im Rahmen der Sammlung „Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft“ wird in diesem Heft das Gebiet der Dichtemessungen von flüssigen und festen Stoffen behandelt. Diesem Gebiet kommt sowohl in der gesamten Naturwissenschaft als auch in der Technik, insbesondere in der chemischen Industrie, deshalb eine so umfassende Bedeutung zu, weil die „Dichte“ eines Stoffes eine grundlegende und eine erste, den Stoff charakterisierende Größe darstellt. Die Verfahren zur Bestimmung der Dichte sowie die Ausführung von Dichtemessungen flüssiger und fester Stoffe zeichnen sich durch ihre große Einfachheit aus; sie haben andererseits eine derartig vielseitige Entwicklung erfahren, daß die Dichtebestimmung flüssiger und fester Körper auch unter verhältnismäßig ungünstigen Bedingungen noch gelingt.

Für die Gliederung des Stoffes war der Gedanke ausschlaggebend, ein für das praktische Arbeiten möglichst brauchbares und übersichtliches Heft zu schaffen. Das kommt bereits in dem kurzgefaßten Abschnitt I dadurch zum Ausdruck, daß neben den notwendigen Definitionen Angaben über die bei den Messungen allgemein einzuhaltenden äußeren Bedingungen enthalten sind, vor allem aber durch Form und Inhalt des Abschnittes II. Dieser Abschnitt, der die Grundzüge der verschiedenen Verfahren zur Dichtebestimmung enthält, soll jedem Leser, von welcher Fachrichtung er auch kommen mag, nicht nur eine schnelle Übersicht verschaffen, sondern ihn gleichzeitig mit dem Wesentlichen der Verfahren bekanntmachen und ihm darüber hinaus zu einem Urteil verhelfen, welches der verschiedenen Verfahren für eine ihm gestellte Aufgabe am günstigsten ist. Die besonderen Vorzüge der

einzelnen Verfahren, ihre Anwendungsbereiche, sowie die mit ihnen zu erzielenden Meßgenauigkeiten sind deshalb in knapper Form jeweils angegeben. Der Abschnitt III enthält die eigentliche Meßkunde. Hier war es bei dem beabsichtigten Umfang des Heftes von vornherein notwendig, sich Beschränkungen aufzuerlegen. Diese wurden so vorgenommen, daß jene Messungen, die in der naturwissenschaftlichen Forschung am häufigsten angewandt werden (Dichtebestimmung mit Pyknometern, Aräometern, hydrostatischen Waagen), eingehend, solche Messungen, die ein nicht so allgemeines oder nur spezielles Interesse haben, kürzer (unter Hinweis auf die Originalliteratur) behandelt wurden. Die in dem Abschnitt IV zusammengefaßten Zahlentafeln geben dem Leser die für die Auswertung von Dichtemessungen unentbehrlichen Unterlagen.

Danken möchte ich Herrn Dr. H. Behrens, Merseburg, der mich beim Lesen der Korrekturen unterstützte und Herrn Oberregierungsrat Dr. B. Hartmann (Phys.-Techn. Reichsanstalt Berlin) für auf dem Gebiet der Aräometrie gegebene wertvolle Hinweise und Ergänzungen.

Halle a. d. S., im September 1941.

H. Harms

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Grundlagen und Definitionen	1
1. Definition der Dichte und des spezifischen Gewichtes	1
2. Definition von spezifischen Volumen, Atom- und Molvolumen	3
3. Das „wahre“ und das „scheinbare“ Volumen, das „Kovolumen“	3
4. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte	5
II. Verfahrenskunde	7
1. Verfahren zur absoluten Dichtebestimmung	7
2. Wägeverfahren (Verdrängungs-, Überlauf-, Ausfließverfahren; Emanationsverfahren)	8
3. Auftriebsverfahren	12
4. Volumenometrisches Verfahren	15
5. Tropfenfallverfahren.....	16
6. Schweb- und Schlierenverfahren	17
7. Verfahren mit kommunizierenden Röhren	18
8. Röntgenographisches Verfahren	20
III. Meßkunde	22
1. Allgemeines	22
a) Die Wägungen	22
b) Die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum.....	23
2. Die Ermittlung der Dichte nach den Wägeverfahren.....	28
a) Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten mit Meßkolben, Büretten, Pipetten	29
b) Bestimmung der Dichte von festen Körpern mit kalibrierten Meßgefäßen (Meßzylindern, Büretten u. dgl.)	32
c) Bestimmung der Dichte flüssiger und fester Körper mit Pyknometern	33
α) Die gebräuchlichsten Pyknometer	33

	Seite
β) Eichung und Ausführung pyknometrischer Messungen (einschließlich pyknometrischer Differentialmessungen) ..	39
γ) Dichtebestimmung fester Körper mit Pyknometern	44
3. Die Bestimmung der Dichte nach den Auftriebsverfahren	47
a) Die gebräuchlichsten hydrostatischen Waagen	47
b) Gewichts- und Skalenaräometer	51
c) Präzisionsbestimmungen der Dichte mit Hilfe genauer hydrostatischer Wägungen	65
4. Dichtebestimmung nach dem volumenometrischen Verfahren ..	79
5. Dichtebestimmung nach dem Tropfenfallverfahren	80
6. Dichtebestimmung nach dem Schweb- und Schlierenverfahren	82
a) Schwebeverfahren	82
b) Schlierenverfahren	85
7. Dichtebestimmung unter besonderen Bedingungen	86
IV. Zahlentafeln	92
Zahlentafel 1. Dichte des Wassers	92
,, 2. Dichte des Quecksilbers	92
,, 3. Dichte von Methanol, Äthanol, Benzol und Tetra- chlorkohlenstoff	93
,, 4, 5 u. 6. Tafeln zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum	93—96
Bildquellennachweis	96
Namen- und Sachverzeichnis	97

I. Grundlagen und Definitionen

1. Definition der Dichte und des spezifischen Gewichtes

Die in der Volumeneinheit (1 cm^3) enthaltene Masse (in Gramm) bezeichnet man als „Dichte“. Die Dichte (ρ) eines Körpers ist gegeben durch seine Masse, geteilt durch sein Volumen (g/cm^3). Zur Messung der Dichte ist dementsprechend eine Massen- und eine Volumenbestimmung notwendig. Während die Massenbestimmung verhältnismäßig leicht mit den handelsüblichen Waagen auch mit großer Präzision durchzuführen ist, ist die absolute Volumenbestimmung durch Ausmessen des Volumens mit Längenmaßstäben mit ähnlich weitreichender Genauigkeit schwierig. Die Dichte des Wassers von 4°C bei einem Druck von 760 mm Hg wurde nach sehr sorgfältig ausgeführten absoluten Messungen zu

$$\rho_{4^{\circ}} = 0,999\,973 \text{ g/cm}^3$$

ermittelt ¹⁾.

Das „spez. Gewicht“ (s) eines Körpers ist die unbenannte Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer der Körper ist als ein gleich großes Volumen einer Normalsubstanz. Als Normalsubstanz wird in den meisten Fällen, wenn es sich wie hier um die Betrachtung der Dichten von festen und flüssigen Körpern handelt, Wasser von 4°C bei 760 mm Druck gewählt.

Beträgt das spezifische Gewicht eines Körpers 2,000 000 so ist seine in einem cm^3 enthaltene Masse, also seine Dichte, gegeben zu: $\rho = 2,000\,000 \cdot 0,999\,973 = 1,999\,946$. Dichte (ρ) und spezifisches Gewicht (s) stehen im Verhältnis wie 0,999 973 : 1,000 000. Die Dichte (ρ)

¹⁾ Ch. Éd. Guillaume, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. 14 B, 276, 1910; P. Chappuis, ebenda 14 A, 163, 1910; J. Macé de Lépinay, H. Buisson et J. René Benoit, ebenda 14 C, 127, 1910; J. René Benoit, ebenda 14 C (2), 8, 1910.

kann also aus dem spezifischen Gewicht (s) durch Multiplikation mit dem Faktor 0,999 973 erhalten werden. Umgekehrt erhält man das spezifische Gewicht aus der Dichte durch Multiplikation mit dem Faktor $1/0,999\,973 = 1,000\,002$. Es gelten die Zahlengleichungen:

$$(1) \quad \rho_t = 0,999\,973 \cdot s_t,$$

$$(1a) \quad s_t = 1,000\,002 \cdot \rho_t.$$

Der Unterschied zwischen der Dichte und dem spezifischen Gewicht eines Körpers spielt, solange diese Größen nur mit einer Genauigkeit bis etwa 0,1⁰/₁₀₀ angegeben werden, praktisch keine Rolle. Wird jedoch eine größere Genauigkeit der Zahlenangabe verlangt, so ist es unerlässlich, anzugeben, ob die Dichte (ρ) oder das spezifische Gewicht (s) gemeint ist. Wir werden in diesem Buch die Dichte stets in g/cm³, das „spez. Gewicht“ (s) stets als unbenannte Zahl angeben ¹⁾.

Das spezifische Gewicht wird mitunter nicht auf Wasser von 4⁰ C bei 760 mm Druck, sondern auf Wasser von anderer Temperatur, etwa 15⁰ oder 18⁰ C, und Normaldruck bezogen. In der Bezeichnungsweise wird das durch einen zweiten Index angedeutet. $s_{t, 15^0}$ oder $s_{t, 18^0}$ bedeuten, daß die spezifischen Gewichte für eine Temperatur von t^0 C angegeben sind, bezogen auf Wasser von einer Temperatur von 15⁰ bzw. 18⁰ C. Ein auf Wasser von der Temperatur τ bezogenes spezifisches Gewicht ($s_{t, \tau}$) ist mit der Dichte (ρ_τ) des Wassers bei der Temperatur τ zu multiplizieren, um die Dichte des betreffenden Körpers bei der Temperatur t^0 C zu erhalten. Das auf Wasser von 4⁰ C bei Normaldruck bezogene spezifische Gewicht ($s_{t, 4^0}$) kann, wie bereits ausgeführt, aus der Dichte (ρ_t) durch Multiplikation mit dem Faktor 1,000 002 gewonnen werden.

¹⁾ Mitunter findet man die Dichte in Einheiten g/ml (ml = Milliliter) angegeben, so z. B. auch in den Eichordnungen. Diese Maßeinheit geht auf einen Beschluß der Sitzung der Internationalen Generalkonferenz für Maß und Gewicht vom 16. Oktober 1901 zurück (Comptes rendus des séances de la troisième conférence générale des poids et mesures, S. 39), in dem für genaue Raummessungen nicht das Kubikzentimeter, sondern das um 27 Millionstel größere Milliliter als Einheit des Raumes festgesetzt wurde. Im Interesse einer einheitlichen Beschreibung sollte aber, in so einfachen Fällen wie hier, das Zentimeter-Gramm-Sekunde-System als Grundlage dienen und stets auf das Kubikzentimeter als Volumeneinheit bezogen werden.

Das spezifische Gewicht wird neuerdings auch als „Wichtezahl“ bezeichnet. Als „Wichte“ wird das Gewicht (nicht wie bei der Definition der Dichte die Masse) der Volumeneinheit eines Körpers definiert. Dimension der Wichte [g cm⁻² sec⁻²].

2. Definition von spezifischen Volumen, Atom- und Molvolumen

Das Volumen der Masseneinheit bezeichnet man als das „spezifische Volumen“ (V_s). Es ist der reziproke Wert der oben definierten Dichte (ρ), $V_s = 1/\rho$ (cm^3/g). Das Atom- (V_A) bzw. Molvolumen (V_M) gibt das Volumen in cm^3 an, welches die Atom- bzw. Molekularmasse einnimmt. Das Atomvolumen bzw. Molekularvolumen ist aus dem spez. Volumen (V_s) durch Multiplikation mit dem Atom- (AG) bzw. Molekulargewicht (MG) oder auch durch Division der Atom- bzw. Molekulargewichte durch die Dichte zu erhalten. Es gelten die Zahlengleichungen:

$$(2) \quad V_A = V_s \cdot AG,$$

$$(2a) \quad V_M = V_s \cdot MG,$$

$$(3) \quad V_A = AG/\rho,$$

$$(3a) \quad V_M = MG/\rho.$$

Eine entsprechende Definition gilt für das Äquivalentvolumen.

3. Das „wahre“ und das „scheinbare“ Volumen, das „Kovolumen“

Die Raumbeanspruchung einer Vielzahl kleiner fester Körper ist von der Gestalt und der Packung der einzelnen Partikelchen abhängig. Zwischen den festen Partikelchen befinden sich auch bei dichtester Packung im allgemeinen Zwischenräume, die keine feste Substanz mehr enthalten. Man bezeichnet als das „wahre“ Volumen eines fein zerteilten festen Stoffes die Summe der von den einzelnen Partikelchen eingenommenen Volumina, als sein „scheinbares“ Volumen das gesamte von dem festen Körper einschließlich der Zwischenräume eingenommene Volumen. Für die Bestimmung der „wahren“ und der „scheinbaren“ Volumina liegen verschiedene Verfahren vor. Je nachdem, ob das „wahre“ oder das „scheinbare“ Volumen zur Berechnung der Dichte benutzt wird, unterscheidet man zwischen der „wahren“ und der „scheinbaren“ Dichte eines festen Stoffes. Da Flüssigkeiten jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum ausfüllen, gibt es in der hier geübten makroskopischen Betrachtungsweise keinen Unterschied zwischen dem „wahren“ und dem „scheinbaren“ Volumen von Flüssigkeiten.

In der Molekularphysik werden die Definitionen des „wahren“ und „scheinbaren“ Volumens sinngemäß übernommen. Nach den Vor-

stellungen über den molekularen Aufbau der Materie ist das von einem festen oder flüssigen Körper eingenommene Volumen nicht homogen mit Masse belegt, sondern zwischen den gestalthaften, einen bestimmten Raum beanspruchenden Atomen, Ionen oder Molekülen befinden sich ebenso Zwischenräume wie etwa (makroskopisch gesehen) in einem Scheffel dicht zusammengelagerter Erbsen. Wenn man also das Volumen der Masseneinheit („spezifisches Volumen“) mißt, wird nicht etwa die „wahre“ Raumbeanspruchung, das „Eigenvolumen“ der in 1 g enthaltenen N-Moleküle bestimmt — dieses wäre, wenn kugelförmige Teilchen mit dem Radius r angenommen würden, gleich $\frac{4\pi}{3} \cdot r^3 \cdot N$ —, sondern das Volumen, das N in Brownscher Molekularbewegung befindliche Teilchen unter dem Einfluß ihrer kinetischen Energie einnehmen. Dieses in die einfache Volumenmessung eingehende Volumen wird in der Molekularphysik als das „scheinbare“ Volumen, das durch die Raumerfüllung der Atome, Ionen oder Moleküle bedingte Eigenvolumen als das „wahre“ Volumen bezeichnet.

Das Eigenvolumen der Moleküle kann mittelbar aus anderen Messungen gewonnen werden, z. B. aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit oder der inneren Reibung von Gasen. Hier sei auf einige wichtige Beziehungen zwischen dem wahren Molvolumen (${}_wV_M$) und dem Kovolumen (b) der van der Waalschen Zustandsgleichung für reale Gase, sowie auf den Zusammenhang mit der Molrefraktion (R_M) bzw. der dielektrischen Polarisierung (P) hingewiesen. Quantitativ gelten, wenn α die Polarisierbarkeit der Moleküle, R und N_L die Gaskonstante bzw. die Loschmidtsche Zahl bedeuten, folgende Beziehungen:

$$(4) \quad {}_wV_M = b/4; \quad b = \frac{1}{8} \frac{R T_k}{p_k},$$

$$(5) \quad R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M G}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \alpha = \frac{4\pi}{3} N_L r^3 = {}_wV_M,$$

$$(5a) \quad P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M G}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha = \frac{4\pi}{3} N_L r^3 = {}_wV_M,$$

Gleichung (5a) jedoch nur für Stoffe aus dipollosen Molekülen. Die Bestimmung der kritischen Daten, T_k (kritische Temperatur), p_k (kritischer Druck), die Messung der Brechungsexponenten n bzw. der Dielektrizitätskonstanten ϵ (Kapazitätsmessungen) und der Dichten ρ geben mit Hilfe der Gleichungen (4) bis (5a) voneinander unabhängige Methoden zur Ermittlung des Eigenvolumens der Moleküle¹⁾. Sie sind neben der Berechnung von ${}_wV_M$ aus gaskinetischen Molekülradien die wichtigsten Verfahren zur Bestimmung des „wahren“ Volumens von Molekülen.

¹⁾ Siehe A. Eucken u. K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I, S. 256. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1935; sowie K. L. Wolf u. H. G. Trieschmann, „Praktische Einführung in die physikalische Chemie“. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1937.

4. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte

Die Dichte flüssiger und fester Körper ändert sich infolge der Wärmeausdehnung mit der Temperatur und infolge der Kompressibilität (Zusammendrückbarkeit) mit dem Druck. Über die Größe dieser Änderungen geben die Ausdehnungskoeffizienten (α) und die Kompressibilitätskoeffizienten (β) Auskunft. In der Tabelle 1 sind für einige Flüssigkeiten und feste Körper die Ausdehnungskoeffizienten

$$(6) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p$$

(Änderung des Volumens mit der Temperatur, bezogen auf die Volumeneinheit) und die Kompressibilitätskoeffizienten

$$(7) \quad \beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_t$$

(Änderung des Volumens mit dem Druck, bezogen auf die Volumeneinheit) angegeben.

Tabelle 1. Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten einiger flüssiger und fester Körper.

Substanz	Ausdehnungs- koeffizient (18° C)	Kompressibilitäts- koeffizient
Aceton	0,00143	0,000012
Äthylalkohol.....	0,00110	0,00011
Äthyläther	0,00162	0,00011
Äthylacetat.....	0,00135	0,00018
Benzol	0,00115	0,00009
Pentan	0,00154	0,00024
Wasser.....	0,00018	0,00005
Quecksilber	0,000181	0,0000038
Anilin	0,0085	0,00004
Nitrobenzol.....	0,0085	0,00005
Chlorbenzol.....	0,0099	0,00007
Jenaer Glas 16 III ¹⁾	0,0000081	0,0000013—0,0000029
Kupfer ¹⁾	0,0000162	0,0000007
Magnesium ¹⁾	0,0000261	0,0000030
Gold ¹⁾	0,0000144	0,0000006
Wolfram ¹⁾	0,0000043	0,0000003

Die Ausdehnungskoeffizienten sind im Durchschnitt um eine Größenordnung größer als die Kompressibilitätskoeffizienten. Das

¹⁾ Linearer Ausdehnungskoeffizient.

bedeutet, daß die Dichte sehr viel empfindlicher auf eine Temperaturänderung (pro Grad) als auf eine Druckänderung (pro Atmosphäre) anspricht. Bei der Ausführung von Dichtemessungen unter Atmosphärendruck betragen die maximalen Druckschwankungen, die normalerweise in einem am Ort gebundenen Laboratorium auftreten, etwa $\pm 1/20$ Atm. ($\sim \pm 40$ mm). Die dadurch verursachten Dichteänderungen sind gegenüber den Dichteänderungen, die infolge von Temperaturänderungen auftreten, ganz geringfügig. Bereits bei einer Temperaturdifferenz von nur 1°C tritt bei einer Substanz mit einem Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 0,002$ und einer Dichte von $\rho = 1,0000$ eine Dichteänderung von

$$\Delta \rho = 0,002$$

auf, während bei einer als maximal angenommenen Druckschwankung von ± 40 mm die Änderung der Dichte bei einem Kompressibilitätskoeffizienten von $\beta = 100 \cdot 10^{-6}$ ($\rho = 1,0000$)

$$\Delta \rho = 0,000005$$

beträgt.

Die Gegenüberstellung dieser Zahlen zeigt, daß eine Dichteangabe nur vollständig ist mit Angabe der Meßtemperatur (t), während sich die Angabe des genauen Barometerstandes im allgemeinen erübrigt, wenigstens solange die Dichten nur auf 4 oder 5 Dezimalen angegeben werden. Bei höheren Anforderungen an die Meßgenauigkeit ist der Einfluß des Barometerstandes auf die Dichte zu berücksichtigen und die Dichte auf den Druck von 760 mm Hg umzurechnen. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die einzuhaltende Temperatur- bzw. Druckkonstanz, wenn Dichten mit einer bestimmten Genauigkeit gefordert werden.

Tabelle 2.

(Die Angaben der Tabelle 2 gelten für eine Substanz mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0,002$ und einem Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = 100 \cdot 10^{-6}$.)

Dichtegenauigkeit			Zu fordernde Temperaturkonstanz	Zu fordernde Druckkonstanz	
Einige	Einheiten	der 3. Dezimale	1°C	} Atmosphärendruckschwankungen vernachlässigbar	
„	„	„ 4. „	0,1		
„	„	„ 5. „	0,01		
„	„	„ 6. „	0,001		20 mm
„	„	„ 7. „	0,000 1		2 „
„	„	„ 8. „	0,000 01		0,2 „

Bei Flüssigkeiten mit kleinerem Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha < 0,002$) und kleinerem Kompressibilitätskoeffizienten ($\beta < 100 \cdot 16^{-6}$), z. B. Wasser, wässrigen Lösungen, Alkoholen, alkoholischen Lösungen, Quecksilber und den meisten festen Körpern, liegen die Verhältnisse günstiger, dort braucht oft nur der 10. Teil der in der Tabelle 2 angegebenen Temperatur und Druckkonstanz bei der Dichtebestimmung vorhanden zu sein.

II. Verfahrenskunde

Zur Bestimmung der Dichte gibt es eine Reihe gut ausgearbeiteter Verfahren. Sie können bereits heute als im wesentlichen abgeschlossenen gelten. Der Grund hierfür liegt in der fundamentalen Bedeutung, die der Dichte als einer den Stoff charakterisierenden Größe sowohl im Bereich der physikalischen und chemischen Wissenschaft, als auch im Bereich der Technik zukommt. Auch auf die Weiterentwicklung der vorliegenden Verfahren haben Wissenschaft und Technik etwa gleichen Anteil. Während die Molekularphysik und Molekularchemie zur Beantwortung vieler Fragen, z. B. nach der Feinstruktur von flüssigen und festen Körpern oder nach dem Isotopengehalt von Mischungen an die Dichtemessungen immer höhere Anforderungen stellen und so eine Präzisierung der einzelnen Verfahren verlangen, geben die überaus mannigfaltigen Aufgaben der Technik immer wieder Anlaß zu Neukonstruktionen. Die Verfahren zur Dichtebestimmung von flüssigen und festen Körpern sollen in diesem Abschnitt in ihren Grundzügen behandelt werden. Über Einzelheiten und Ausführung der Messungen derjenigen Verfahren, die einen großen und in der naturwissenschaftlichen Forschung allgemein wiederkehrenden Anwendungsbereich haben, wird im Abschnitt III berichtet.

1. Verfahren zur absoluten Dichtebestimmung

Die Verfahren zur absoluten Bestimmung der Dichte beruhen, der Definition der Dichte entsprechend, auf einer Bestimmung der Masse durch Wägung und einer Bestimmung des Volumens durch Ausmessen des Volumens mit Längenmaßstäben. Da ein genaues Ausmessen des Volumens mit Längenmaßstäben schwierig ist, aber nur genaueste

absolute Messungen interessieren, wird eine absolute Bestimmung der Dichte nur durchgeführt, wenn die Messungen das Ziel haben sollen, die sonst üblichen relativen Dichtemessungen zu fundieren. Untersuchungen mit dieser Zielsetzung liegen vor von Ch. Éd. Guillaume¹⁾, P. Chappuis²⁾, J. Macé de Lépinay, H. Buisson und J. René Benoit³⁾. Die Bestimmung des Volumens erfolgt nach einer Kontaktmethode⁴⁾ oder auf optischem Wege durch Beobachtung von Interferenzen^{1) 3)}. Die sehr umfangreichen und mit äußerster Sorgfalt an Wasser durchgeführten Untersuchungen ergaben als Mittelwert für die Masse eines cdm luftfreien Wassers bei 40° C und 760 mm Druck den bereits angeführten Wert von 0,999973 kg, wobei die Unsicherheit dieses Wertes wahrscheinlich nicht eine Einheit der letzten angegebenen Stelle überschreitet. Ist hingegen nicht gerade der spezielle Gesichtspunkt der Fundierung aller Dichtemessungen für eine Dichtebestimmung ausschlaggebend, so wird mit Ausnahme der Ermittlung der Dichte von festen Körpern nach dem röntgenographischen Verfahren (s. S. 20) immer auf die relativen Dichtemessungen zurückgegriffen. In der Praxis werden die relativen Verfahren zur Bestimmung der Dichte allein angewandt.

2. Wägeverfahren

Als Wägeverfahren werden die Verfahren zur Bestimmung der Dichte bezeichnet, die nicht nur die Masse, sondern auch das Volumen des zu untersuchenden Körpers mittelbar durch Wägung feststellen. Zu diesem Zwecke wird die Masse eines gleich großen Volumens einer Eichflüssigkeit bestimmt und das Volumen aus der Masse und der bekannten Dichte (ρ) der Eichsubstanz nach der Beziehung $V = \text{Masse}/\rho$ berechnet. Dieses Verfahren ist besonders für Flüssigkeiten, die infolge der freien Verschiebbarkeit ihrer Moleküle jeden Raum in Gefäßen ganz ausfüllen, geeignet und wird hier in den meisten Fällen angewandt. Als Eichsubstanz dient in der Regel Wasser oder Queck-

¹⁾ Ch. Éd. Guillaume, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. 14 B, 276, 1910.

²⁾ P. Chappuis, ebenda 14 A, 163, 1910.

³⁾ J. Macé de Lépinay, H. Buisson et J. René Benoit, ebenda 14 C, 127, 1910; J. René Benoit, ebenda 14 C (2), 8, 1910.

⁴⁾ Ch. Éd. Guillaume, ebenda 14 B, 276, 1910.

⁵⁾ P. Chappuis, ebenda 14 A, 163, 1910.

silber, jedoch ist jede Flüssigkeit, deren Dichte hinreichend bekannt ist, als Eichsubstanz verwendbar. Die einfachsten Verfahren zur Bestimmung der Dichte, wie das Abwägen von Flüssigkeiten in bis zu einer kreisförmigen Strichmarke gefüllten Meßkolben, Meßzylindern, Büretten oder Pipetten, gehören zu den Wägeverfahren, denn die Volumenangabe auf diesen Gefäßen, die sich auf das Volumen der Gefäße bis zur kreisförmigen Marke bei einer bestimmten angegebenen Temperatur beziehen, wurden durch Wägung der Gefäße mit Wasser oder Quecksilber gewonnen. Mit besonders konstruierten Glasgefäßen verschiedenster Bauart, die alle im Prinzip den Meßkolben oder Pipetten ähneln und die als Pyknometer (Dichtemesser) bezeichnet werden, arbeitet man zur Bestimmung der Dichte nach dem Wägeverfahren. Der Grundgedanke aller hier vorliegenden Konstruktionen (s. S. 33 ff.) ist, entweder die Genauigkeit der Volumenbestimmung durch die Formgebung des Pyknometers weiter zu treiben oder den verschiedensten Ansprüchen, die in bezug auf Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung von Dichtemessungen in der Praxis gestellt werden müssen, gerecht zu werden. Die Anbringung einer oder zweier Kapillaren an ein mehr oder weniger bauchiges Gefäß ist das Kennzeichen aller Pyknometer. Der innere Durchmesser des kapillaren Ansatzes bestimmt neben dem Gesamtvolumen des Pyknometers im wesentlichen die mit dem Pyknometer zu erreichende Meßgenauigkeit. Die Benutzung zu enger Kapillaren verbietet sich aus praktischen Gründen. Während der Fehler in der Dichtebestimmung bei gewöhnlichen Meßzylindern infolge der breiten Oberfläche und der dadurch bedingten ungenauen Abschätzung des Volumens einige Prozente, bei geeichten Meßkolben, guten Büretten und Pipetten mit kreisförmiger Strichmarke $1/2^0/00$ beträgt, ist die erreichbare Genauigkeit in der Dichtebestimmung von Flüssigkeiten mit gut konstruierten und nur geringe thermische Nachwirkungen zeigenden Pyknometern etwa $0,01^0/00$.

Zur Bestimmung der Dichte von kleinsten Flüssigkeitsmengen sind verschiedene Mikropyknometer (s. S. 38) entwickelt worden, die selbst bei Substanzmengen von nur einigen hundertstel cm^3 die Dichten noch auf 1% genau angeben.

Eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit über $0,01^0/00$ hinaus ist unter Benutzung eines einzigen Pyknometers mit Schwierigkeiten verbunden. Bei der Wägung des Pyknometers im luftgefüllten Raum erfahren sowohl das Pyknometer, als auch die zur Bestimmung der Masse des Pyknometers benutzten Gewichtsstücke einen Auftrieb.

Der hierdurch bedingte Gewichtsverlust ist nach dem Archimedischen Prinzip gleich dem Gewicht der von ihnen verdrängten Luft. Bei der Bestimmung der Dichte ist dieser Auftrieb — ein Liter Luft von 0° C und 760 mm Druck wiegt 1,293 g — falls eine größere Meßgenauigkeit als $10/100$ angestrebt wird, zu berücksichtigen. Alle Wägungen müssen auf den luftleeren Raum reduziert werden. Nun hängt der Auftrieb bzw. das Gewicht der verdrängten Luft in empfindlicher Weise von der jeweiligen Temperatur, dem jeweiligen Druck und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab. Nur eine gleichzeitige Messung dieser Größen und ihre rechnerische Berücksichtigung in den Meßergebnissen bürgt für eine richtige Dichte.

Eine große Schwierigkeit besteht weiter darin, daß bei der Wägung des Pyknometers sich hauchdünne Feuchtigkeitsschichten an den Außenwänden des Pyknometers niederschlagen, die weder ganz zu entfernen noch rechnerisch hinreichend zugänglich sind. Sie bestimmen tatsächlich die Grenze der mit Pyknometern zu erreichenden Meßgenauigkeit. Der Einfluß der Luftauftriebe und der Feuchtigkeitsschichten kann aber noch weitgehend durch ein pyknometrisches Differentialverfahren beseitigt werden. Der Grundgedanke dabei ist, mit zwei ähnlichen Pyknometern zu arbeiten; wovon das eine Pyknometer die zu untersuchende Flüssigkeit, das andere Pyknometer eine Flüssigkeit mit bekannter und fast gleichgroßer Dichte enthält und der nur noch geringfügige Gewichtsunterschied beider gefüllter Pyknometer durch eine Differenzwägung festgestellt wird. Da beide Pyknometer fast den gleichen Auftrieb in Luft haben und bei derselben Behandlung beide Pyknometer etwa gleichmäßig mit einer Feuchtigkeitsschicht überzogen sein dürften, werden die Einflüsse der Luftkonstanten, wie Temperatur, Druck und Feuchtigkeit weit zurückgedrängt. Die Genauigkeit der Dichtemessungen konnte durch das pyknometrische Differentialverfahren bisher auf $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ verbessert werden.

Zur Bestimmung der Dichte von festen Körpern mit Hilfe von kalibrierten Meßgefäßen (Meßzylindern, Meßkolben, Pyknometern) wird in einfachster Weise das Verdrängungsverfahren benutzt. Es wird ein fester Körper von bekannter Masse m in ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß gebracht und der scheinbare Volumenzuwachs der Flüssigkeit an der Volumenskala des Gerätes abgelesen. Beträgt der Volumenzuwachs V , so ist die Dichte des festen Körpers $\rho = m/V$.

Eine genauere Methode benutzt die Wägung eines zum Teil mit dem zu untersuchenden festen Körper gefüllten Pyknometers. Das

Pyknometer wird bis zu einer bestimmten Marke mit einer Flüssigkeit gefüllt, die Masse sei M . Dann wird ein Teil der Pyknometerflüssigkeit entfernt, der feste Körper, meist in zerkleinerter Form, von bekannter Masse m zugegeben und bei derselben Temperatur wie vorher wieder bis zur gleichen Marke mit der Pyknometerflüssigkeit aufgefüllt. Die Masse sei M' . Die Masse der verdrängten Flüssigkeitsmenge beträgt $M_1 = M + m - M'$ und ihr Volumen (V_1), welches mit dem Volumen des festen Körpers identisch ist; $V_1 = \frac{M_1}{\varrho_{fl}} = \frac{M + m - M'}{\varrho_{fl}}$, wenn ϱ_{fl} die Dichte der Pyknometerflüssigkeit bedeutet. Die Dichte des festen Stoffes wird dann erhalten zu

$$(8) \quad \varrho = \frac{m}{V_1} = \frac{m}{M + m - M'} \cdot \varrho_{fl}$$

Ein weiteres einfaches Verfahren zur Dichtebestimmung fester Körper ist das Überlauf- oder Ausfließverfahren. Das Pyknometer wird vollständig mit der Pyknometerflüssigkeit gefüllt und die beim Hineinbringen des festen Stoffes überlaufende Flüssigkeitsmenge entweder mittelbar durch abermalige Wägung des Pyknometers oder unmittelbar durch Auffangen der ausfließenden Flüssigkeitsmenge bestimmt. Ist m_0 die ausfließende Flüssigkeitsmenge, V_0 ihr Volumen, so ist die Dichte des festen Stoffes (ϱ) gegeben zu:

$$(9) \quad \varrho = \frac{m}{V_0} = \frac{m}{m_0} \cdot \varrho_{fl}$$

Die Dichtebestimmungen fester Körper nach diesen Verfahren verlangen eine besondere Auswahl der als Füllstoff dienenden Pyknometerflüssigkeiten. Diese dürfen in keinerlei Reaktion mit den festen Stoffen treten, insbesondere ihn nicht lösen. Sie müssen aber die festen Stoffe gleichmäßig benetzen. Statt Wasser, welches viele Stoffe nur unvollständig benetzt, werden Alkohole, Petroleum, Toluol, Xylol usw. oder, bei der Untersuchung von Kristallen, vorteilhaft ihre gesättigten Lösungen benutzt. Als Füllstoff können in Ausnahmefällen auch Gase Verwendung finden. Damit eine brauchbare Meßgenauigkeit erreicht wird, ist dann allerdings eine Bestimmung extrem kleiner Gewichtsunterschiede notwendig, die die Anwendung erheblich beschränkt. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das *Emanationsverfahren* (s. S. 47), weil es hier gelingt, die durch den festen Stoff verdrängte Emanationsmenge durch Messung der γ -Strahlen sehr genau zu bestimmen.

Die pyknometrische Dichtebestimmung fester Körper erreicht nicht die Genauigkeit der pyknometrischen Dichtebestimmung von Flüssigkeiten. Zur Erzielung zuverlässiger Ergebnisse ist es notwendig, das Volumen der festen Körper nicht zu klein zu wählen. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn der zerkleinerte feste Stoff das Pyknometer möglichst weitgehend ausfüllt. Dichtebestimmungen mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten in der vierten Dezimale der Dichte können jedoch ohne wesentliche Schwierigkeiten erhalten werden.

3. Auftriebsverfahren

Die Messungen der Dichte¹⁾ nach den Auftriebsverfahren beruhen ausschließlich auf der Anwendung des Archimedischen Prinzips, nach dem ein Körper in einem Medium (Gas, Flüssigkeit) soviel an Gewicht verliert, wie die von ihm verdrängte Gas- bzw. Flüssigkeitsmenge wiegt. Neben der Bestimmung der Masse des Körpers durch Wägung tritt bei den Auftriebsverfahren stets die Volumenbestimmung durch Wägung des Körpers in einem Medium bekannter Dichte. Aus der Gewichts-differenz des zu untersuchenden Stoffes im Vakuum und im Medium ($G_V - G_M = \Delta G$) und der bekannten Dichte¹⁾ des Mediums (ϱ_M) wird ohne weiteres das von dem Versuchsstoff eingenommene Volumen (V) erhalten zu:

$$(10) \quad V = \frac{\Delta G}{\varrho_M}.$$

Division des im Vakuum gefundenen Gewichts in Gramm durch das so bestimmte Volumen in cm^3 gibt unmittelbar die Dichte ($\varrho = G_V/V$) des zu untersuchenden Stoffes. Ist umgekehrt das Gewicht und das Volumen des Tauchkörpers durch eine vorangegangene Messung (etwa durch Eichung in Wasser) bekannt, so kann mit Hilfe des Verfahrens (Ermittlung von ΔG) die Dichte

$$(11) \quad \varrho_M = \frac{\Delta G}{V}$$

des Mediums angegeben werden. Die Auftriebsverfahren sind also sowohl zur Bestimmung der Dichte von festen wie auch von flüssigen und den hier nicht behandelten gasförmigen Stoffen geeignet. Sie kommen neben den unter 2. beschriebenen Wägeverfahren am häufigsten zur Anwendung.

¹⁾ Präziser: Wichte s. Anm. 1, S. 2.

Die Bestimmung der Dichte geschieht mittels hydrostatischer Waagen. Die bekanntesten Ausführungsformen sind die Mohrsche Waage (S. 47), die Nicholsonsche Senkwaage (S. 49) und die Jollysche Federwaage (S. 50).

Ein Sonderfall des Auftriebsverfahrens liegt vor, wenn der in das Medium (Flüssigkeit) eintauchende Körper in diesem schwimmt. Es ist dann die Masse der von dem Körper verdrängten Flüssigkeit gleich der Gesamtmasse des Körpers. Dieser Gleichgewichtszustand findet seine Anwendung in zahlreichen besonders in der Technik viel benutzten Skalenaräometern (s. Abb. 17, S. 53). Das sind gläserne Senkkörper in Art einer Spindel, die nach oben in einen dünnen Stengel mit feiner Skalenteilung auslaufen und am unteren Ende mit Füllmaterial (Quecksilber, Schrot) so beschwert sind, daß sie in Flüssigkeiten, in die sie eingesenkt werden, senkrecht schwimmen. Wird die Masse und das Volumen eines Aräometers bei der Herstellung ein für allemal festgelegt, wie das bei den verschiedensten Skalenaräometern der Fall ist, so hängt die Eintauchtiefe der Aräometer, d. h. das in der Flüssigkeit befindliche Volumen ($V_{fl.}$) des Aräometers, da im Gleichgewichtszustand die Beziehung

$$\varrho_{fl.} \cdot V_{fl.} = m \quad (m = \text{Masse des Aräometers})$$

gilt, nur noch von der Dichte der Flüssigkeit ab. Es ist demnach durch eine einfache Eichung, d. h. durch Eintauchen eines Aräometers in eine Flüssigkeit bekannter Dichte möglich, unmittelbar eine Dichteskala an der Spindel des Aräometers anzubringen, indem jeweils dem Teilstrich der Spindel bis zu dem das Aräometer gerade eintaucht, die Dichte der benutzten Eichflüssigkeiten zugeordnet wird (s. S. 54). Die Gewichtsaräometer, die über der Flüssigkeitsoberfläche eine Waagschale tragen, arbeiten mit veränderlichem Gewicht des Aräometers und mit konstantem Eintauchvolumen ($V_{fl.}$). Die Waagschale wird mit Gewichten derart belastet, daß das Aräometer bis zu einer am Aräometer fest befindlichen Marke und damit bis zu einem bestimmten Volumen eintaucht. Aus der obigen Beziehung folgt dann für konstantes $V_{fl.}$ ohne weiteres der eindeutige Zusammenhang zwischen der Dichte und der Gesamtmasse (Eigenmasse + Belastung) des Aräometers. Auch hier ist es durch eine einfache Eichung mit Hilfe geeigneter Eichsubstanzen möglich, den Gewichten unmittelbar die Dichten der Flüssigkeiten zuzuordnen.

Die Auftriebsverfahren haben in zweierlei Hinsicht große Bedeutung. Durch die Entwicklung der Aräometrie hat sich dieses Verfahren in der Technik ausgezeichnet bewährt und nimmt hier unbestritten den ersten Platz ein. Die maßgeblichen Vorteile gegenüber der Anwendung anderer Verfahren in der Praxis liegen in der einfachen und äußerst bequemen Handhabung der Aräometer, in der Möglichkeit, mit ihnen ohne jedes weitere Hilfsmittel (Waage) eine schnelle und doch sehr genaue Dichtebestimmung durchzuführen. Es bereitet keine nennenswerten Schwierigkeiten, Aräometer zu konstruieren, die noch mit Sicherheit eine Einheit der vierten Dezimale in der Dichte angeben, womit bereits die Genauigkeit der üblichen Dichtebestimmung mit Pyknometern erreicht ist. Das Auftriebsverfahren ist aber auch wie kaum ein anderes Verfahren geeignet, sowohl für flüssige als auch für feste Körper den höchsten Anforderungen an die Meßgenauigkeit gerecht zu werden, und darin liegt seine weitere Bedeutung. Dieses Verfahren wurde deshalb bereits wesentlich für wissenschaftliche Untersuchungen, wie zur Klärung feinsten molekularphysikalischer Aufgaben, erfolgreich eingesetzt. Es ist weiter in stetiger Entwicklung begriffen. Die Fehler, die neben der Massenbestimmung des (Schwimm)körpers eingehen, liegen bei den Auftriebsverfahren (Aräometern, hydrostatischen Waagen) hauptsächlich in den Erscheinungen, die sich an den aus der Flüssigkeitsoberfläche unmittelbar herausragenden Spindeln bzw. Aufhängedrähten der an einer Waage hängenden Tauchkörper abspielen. Der an diesen Teilen hängende kapillare Flüssigkeitswulst, der in erster Linie von dem Durchmesser der Spindeln bzw. der Aufhängedrähte abhängt, ist einer exakten Berechnung nur schwer zugänglich, da Sauberkeit und Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes einerseits, Oberflächenspannung und Dampfdruck der benetzenden Flüssigkeit andererseits dabei eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Spezielle Konstruktionen, die diese Fehler vermeiden, liegen vor (s. S. 71—78). Die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln zu erreichende Meßgenauigkeit beträgt eine Einheit in der 6. Dezimale der Dichte.

Genau so wie eine Differentialmethode bei dem pyknometrischen Verfahren zu einer Erhöhung der Meßgenauigkeit führte, erzielen die bei den Auftriebsverfahren entwickelten Differentialverfahren, deren Bedeutung hier eine weit größere ist, eine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit. Bei sorgfältigsten Messungen wird eine Relativgenauigkeit von ± 4 Einheiten in der achten Dezimale der Dichte erreicht. Wie bei den pyknometrischen Verfahren beruhen die Differen-

tialverfahren auch hier auf einer unter weitgehend gleichen Bedingungen durchgeführten Differenzwägung. Zwei ähnliche Schwimmer, die in Flüssigkeiten von nur wenig verschiedener Dichte tauchen, werden mit Hilfe einer empfindlichen analytischen Waage oder einer Mikrowaage gegeneinander abgewogen. Art und Güte der Aufhängevorrichtung bestimmen, bei Einhaltung aller sonstigen Bedingungen, die Grenze der erreichbaren Meßgenauigkeit.

Zur Messung der Dichte kleinerer Substanzmengen sind Auftriebswaagen konstruiert, die bei einer Flüssigkeitsmenge von 0,2 bis 0,5 cm³ die Dichte mit einer Genauigkeit von einer Einheit in der vierten Dezimale angeben.

4. Volumenometrisches Verfahren

Die volumenometrische Dichtebestimmung fester Stoffe beruht auf einer Volumenmessung unter Anwendung der idealen Gasgesetze. Es wird ein gasgefüllter Raum V , der unter einem meßbaren Druck p steht, um ein bekanntes Zusatzvolumen V_z vergrößert, wobei sich der Druck p' einstellt. Bei konstanter Temperatur gilt das Boyle-Mariottesche Gesetz:

$$(12) \quad V \cdot p = (V + V_z) p',$$

woraus das Volumen V berechnet wird zu:

$$(12 \text{ a}) \quad V = V_z \cdot \frac{p'}{p - p'}.$$

Wird nun eine bekannte Menge des Versuchsstoffes mit dem zu ermittelnden Volumen V_0 in den Raum V gebracht, der Druck auf p eingestellt und wieder isotherm komprimiert, so treten an Stelle der Gleichungen (12) und (12a) die Gleichungen (13) und (13a)

$$(13) \quad (V - V_0) p = (V - V_0 + V_z) p'',$$

$$(13 \text{ a}) \quad V - V_0 = V_z \frac{p''}{p - p''}.$$

Einsetzen von (12a) in (13a) ergibt das Volumen V_0 des Körpers:

$$(14) \quad V_0 = V_z \left(\frac{p'}{p - p'} - \frac{p''}{p - p''} \right).$$

Die Dichte wird aus dem Gewicht und dem so ermittelten Volumen durch Division erhalten.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode in dieser einfachen Form ist die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes und das Fehlen von Adsorptionerscheinungen. Das Verfahren kann unter Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Verhalten der Gase erweitert und für Messungen bei Tieftemperaturen vorteilhaft benutzt werden. Zur Prüfung der Frage, ob das Gas teilweise vom Körper adsorbiert wird, sind Messungen bei verschiedenen Temperaturen notwendig¹⁾.

Das Verfahren ist besonders für Stoffe geeignet, die bei der Dichtebestimmung wegen ihrer Quellbarkeit nicht mit Flüssigkeiten in Berührung kommen dürfen (Sägespäne u. dgl.) sowie für Stoffe mit hohem Zerteilungsgrad.

Die Genauigkeit der Methode wird im wesentlichen durch die Größe der auftretenden Druckdifferenzen und durch die Genauigkeit ihrer Ermittlung bestimmt. Kleine Zusatzvolumen und kleine Druckdifferenzen sind zur Erzielung einer brauchbaren Meßgenauigkeit zu vermeiden.

5. Tropfenfallverfahren

Die Tatsache, daß ein Flüssigkeitstropfen von bestimmtem Volumen in einer nicht mit dem Tropfen mischbaren und weniger dichten Flüssigkeit schneller fällt, je schwerer der Tropfen ist, bildet die Grundlage des Tropfenfallverfahrens. Falls zwei kugelförmige Tropfen gleicher Größe von der Dichte ϱ_1 bzw. ϱ_2 durch ein Medium der Dichte ϱ fallen, verhalten sich ihre Fallzeiten t_1 und t_2 über eine bestimmte abgemessene Fallstrecke wie $(\varrho_1 - \varrho)/(\varrho_2 - \varrho)$. Die Beziehung

$$(15) \quad \frac{t_1}{t_2} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho_2 - \varrho}$$

kann demnach zur Bestimmung der Dichte (ϱ_1) des einen Tropfens benutzt werden, wenn die Dichte des anderen Tropfens (ϱ_2), die Dichte der nicht mit dem Tropfen mischbaren Flüssigkeit (ϱ) und die Fallzeiten beider Tropfen bestimmt werden. An Stelle der Beziehung (1) tritt für den Fall einer gegebenen Tropfengröße von kugelförmiger Gestalt aber beliebigem Medium die Beziehung

$$(16) \quad \varrho_1 = \frac{k}{t} + \varrho,$$

¹⁾ Siehe H. Ebert, Heft 1 der „Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft“, S. 48. Braunschweig 1940.

²⁾ Ableitungen der Gleichungen (15) und (16) siehe auf S. 81 u. 82.

wo ϱ_1 die Dichte des Tropfens, ϱ die Dichte der mit dem Tropfen nicht mischbaren Flüssigkeit, t die Fallzeit bedeuten und k eine Konstante ist, die abhängt von der Viskosität des Mediums, der Größe der Tropfen und der Fallstrecke. Ist k und ϱ bekannt, so kann mit Hilfe von Gleichung (16) ϱ_1 berechnet werden.

Es ist klar, daß dieses Verfahren in der Hauptsache angewandt wird, wenn wegen Substanzmangel eine Mikrobestimmung der Dichte erforderlich ist. Gerade für diesen Zweck ist das Verfahren aber sehr geeignet, da bereits ohne viel Mühe die Dichte eines 10 mm großen Flüssigkeitstropfens mit einer Genauigkeit von einer Einheit in der vierten Dezimale der Dichte bestimmt werden kann. Neuere Messungen¹⁾ erreichen nach diesem Verfahren sogar bei Anwendung von zwei Tropfen der zu untersuchenden Lösung von 0,001 bis 0,01 cm³ eine Meßgenauigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

6. Schwebeverfahren und Schlierenverfahren

Schwebt ein Körper einheitlicher Zusammensetzung in einer Flüssigkeit oder in einem Gas, so ist die Masse der von ihm verdrängten Stoffmenge gleich der Masse des schwebenden Körpers. Da außerdem das Volumen der von ihm verdrängten Stoffmenge gleich seinem Eigenvolumen ist, folgt, daß seine Dichte mit der Dichte des Mediums übereinstimmt. Die Dichte von nicht mit der Standardflüssigkeit mischbaren Flüssigkeitstropfen, sowie die Dichte von festen Substanzen, die nur in kleinen Stücken oder in Pulverform vorliegen, lassen sich nach diesem Verfahren im allgemeinen bestimmen. Zur Herstellung geeigneter Standardlösungen verschiedener Dichte bedient man sich Mischungen zweier Flüssigkeiten, von denen die eine schwerer, die andere leichter als die zu untersuchende Substanz ist. Zur vollständigen Erreichung des Gleichgewichts können Temperaturänderungen verwendet werden, falls die Standardflüssigkeit, wie das z. B. bei der Untersuchung von festen Substanzen stets der Fall sein wird, einen anderen (größeren) Ausdehnungskoeffizienten hat als die zu untersuchende Substanz. Die Dichte der Standardflüssigkeit, in der der zu untersuchende Körper schwebt, ist nach einem der vorher beschriebenen Verfahren zu ermitteln.

¹⁾ Siehe S. Hochberg u. V. K. La Mer, Ind. Eng. Chem. (Analyt. Edit.) **9**, 291, 1937.

Eine weitere Anwendung findet das Schwebeverfahren in der Schlierenmethode. Aus einer Kapillare, die am unteren Ende horizontal verläuft, tritt die zu untersuchende Fließprobe in eine Standardflüssigkeit bekannter Dichte ein. Die Gleichheit der Dichte zeigt sich dadurch, daß die Schliere, die noch durch eine Spur eines Farbstoffes besser sichtbar gemacht werden kann, sich horizontal ausbreitet, ohne zu steigen oder zu sinken.

7. Verfahren mit kommunizierenden Röhren

Befinden sich in einem System kommunizierender Röhren zwei miteinander nicht mischbare Flüssigkeiten verschiedener Dichte ρ_1 und ρ_2 (s. Abb. 1a), so halten sich die Flüssigkeitssäulen das Gleich-

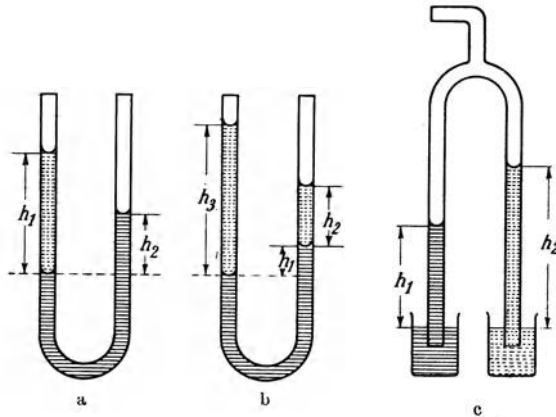


Abb. 1. Kommunizierende Röhren

gewicht, wenn der hydrostatische Druck in beiden Schenkeln der gleiche ist, d. h. wenn folgende Beziehung erfüllt ist:

$$(17) \quad \frac{r^2 \pi \cdot h_1 \cdot \rho_1 \cdot g}{r^2 \cdot \pi} = \frac{r^2 \pi \cdot h_2 \cdot \rho_2 \cdot g}{r^2 \cdot \pi},$$

wobei h_1 und h_2 die Höhen der Flüssigkeitssäulen über der in der Abb. 1a gestrichelt gezeichneten Nulllinie, r der Radius der kommunizierenden Röhre und g die Schwerkbeschleunigung bedeuten. Ist die Dichte der einen Flüssigkeit bekannt (ρ_2), so kann aus der Messung der Höhen

die unbekannte Dichte der anderen Flüssigkeit (ρ_1) berechnet werden. Es ist dann

$$(18) \quad \rho_1 = \frac{h_2 \rho_2}{h_1}.$$

Auftretende Kapillarfehler können dadurch verringert werden, daß man auf beiden Seiten der kommunizierenden Röhre die leichtere Flüssigkeit (ρ_1) in verschiedenen Höhen aufgießt (s. Abb. 1 b). Gleichung (17) geht dann unter Benutzung der Bezeichnungsweise der Abb. 1 b über in die Beziehung

$$\rho_1 h_3 = \rho_2 h_1 + \rho_1 h_2,$$

woraus für die unbekannte Dichte ρ_1 folgt

$$(19) \quad \rho_1 = \frac{\rho_2 h_1}{h_3 - h_2}.$$

Zur Untersuchung der Dichte von miteinander mischbaren Flüssigkeiten nach dem Verfahren der kommunizierenden Röhre ist eine Versuchsanordnung anwendbar, die im Prinzip die Abb. 1 c zeigt. Die beiden offenen Enden der Schenkel einer kommunizierenden Röhre werden senkrecht in die zu untersuchenden Flüssigkeiten getaucht, während mit Hilfe des hierzu erforderlichen Ansatzes *A* nach irgendeinem üblichen Verfahren Unterdruck erzeugt wird. Für das Verhältnis der sich einstellenden Höhen h_1 und h_2 gilt die Beziehung (18).

Das Verfahren der kommunizierenden Röhren ist, falls das ganze kommunizierende System mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt wird und die beiden Schenkel auf verschiedene aber konstante Temperatur gebracht werden, zur absoluten Messung des Ausdehnungskoeffizienten geeignet, da die Ausdehnung der Rohre hier ohne Einfluß auf die Dichtemessung ist. Andere Verfahren zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten (z. B. die dilatometrischen Verfahren) sind relativ und bedürfen immer bestimmter Annahmen über die Ausdehnung eines zweiten Körpers (Glas, Quarz, Quecksilber, Platiniridium), wodurch eine verhältnismäßig große Unsicherheit in den Relativmessungen bedingt ist. M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst¹⁾ bestimmten mit Hilfe der kommunizierenden Röhren die absolute Ausdehnung des Wassers in einem Temperaturbereich von 0° bis 102° C. Wegen der Ausführung der Messungen muß auf die Originalliteratur

¹⁾ M. Thiesen, K. Scheel u. H. Diesselhorst, *Wiss. Abhandl. P.-T. R.* **3**, 68, 1900; M. Thiesen, *ebenda* **4**, 1, 1904.

verwiesen werden. Solche absoluten Messungen des Ausdehnungskoeffizienten ergeben angeschlossen an nur eine absolute Messung der Dichte z. B. bei 4° C [$\rho = 0,999\,973$ ¹⁾] die absoluten Dichten des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Zahlentafel 1 des Anhangs). Diese Tatsache ist es, die das Verfahren der kommunizierenden Röhren für die absolute Dichtebestimmung so bedeutend macht. Für die Dichtebestimmung im Laboratorium wird dagegen dieses Verfahren nur selten angewandt, da die pyknometrischen Verfahren und die Auftriebsverfahren durchweg vorteilhafter sind.

8. Röntgenographisches Verfahren

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Dichte von festen Körpern beruht auf der Auswertung der Röntgeninterferenzen von Kristallen, die beim Durchtritt oder bei der Reflexion von Röntgenlicht auftreten. Bezeichnet n_z die Zahl der Moleküle in einer Elementarzelle, V_z das Volumen der Elementarzelle, MG die Molekularmasse der den festen Körper aufbauenden Moleküle und N_L die Loschmidtsche Zahl, so ist die Dichte des Körpers gegeben zu:

$$(20) \quad \rho = \frac{n_z \cdot MG}{V_z \cdot N_L}.$$

Alle jene röntgenographischen Methoden [*M. v. Laue* ²⁾; *W. H. und W. L. Bragg* ³⁾; *P. Debye und P. Scherrer* ⁴⁾ usw.], die zur Ermittlung der Strukturen von Kristallen geeignet sind, können zugleich für die röntgenographische Bestimmung der Dichte eingesetzt werden. Es ist die Ermittlung des Volumens der Elementarzelle (V_z) erforderlich, welches sich aus den Kantenlängen und den Winkeln der Elementarzelle, die aus der Lage der Interferenzen erhalten werden können, berechnen läßt und die Bestimmung der Zahl der in einer Elementarzelle enthaltenen Moleküle (n_z), die aus Intensitätsmessungen der Interferenzen gewonnen werden müssen. Auf die Ausführung der Messungen und deren Aus-

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 1.

²⁾ *W. Friedrich, P. Knipping u. M. v. Laue, Literaturbericht der bayrischen Akademie d. Wiss.* **5**, 303, 1912.

³⁾ *W. H. u. W. L. Bragg, Nature* **90**, 410, 1912.

⁴⁾ *P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Z.* **17**, 277, 1916.

wertung (Ermittlung von V_z und n_z) muß auf die einschlägige Literatur ¹⁾ verwiesen werden. An dieser Stelle sei lediglich noch vermerkt, daß die röntgenographische Dichtebestimmung eine absolute Methode darstellt, weil die Ausmessung des Volumens mit Längenmaßstäben, hier mit Lichtwellenlängen, erfolgt.

Die pyknometrischen und die röntgenographischen Dichtebestimmungen zeigen in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung. Bestimmungen von M. Siegbahn ²⁾ an Steinsalz und Kalkspat ergaben z. B. auf röntgenographischem Wege die Werte $\rho = 2,1647$ bzw. $2,7101$, während auf pyknometrischem Wege Dichten gefunden wurden von $2,1$ bis $2,3$ bzw. $2,6$ bis $2,8$. Über pyknometrische und röntgenographische Dichtebestimmungen von Verbindungen der seltenen Erden s. W. Klemm und Mitarbeiter ³⁾.

Abweichungen zwischen den pyknometrischen und röntgenographischen Dichtebestimmungen sind zu erwarten, wenn der zu untersuchende feste Stoff nicht hinreichend homogen ist. Makroskopische Inhomogenitäten, wie grobe Einschlüsse von Fremdkörpern, verfälschen die Dichtebestimmung nach dem pyknometrischen Verfahren, während aus der Auswertung der Röntgeninterferenzen, da in diesem Fall der „Mischung“ beide Diagramme nebeneinander auftreten, die richtige Dichte des intakten Gitters des Stoffes erhalten werden kann. Sind hingegen im Gitter keine groben Einschlüsse von Fremdkörpern enthalten, beschränken sich vielmehr die Abweichungen vom „Idealkristall“ auf Gitterstörungen (Fehlstellen, Gitterdehnungen usw.), führt die pyknometrische Dichtebestimmung gegenüber der röntgenographischen Bestimmung zu zuverlässigeren Ergebnissen ⁴⁾.

¹⁾ F. Halla u. H. Mark, „Röntgenographische Untersuchung von Kristallen“. Leipzig 1937; R. Glocker, „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen“, 2. Aufl. Jul. Springer, Berlin. 1936.

²⁾ M. Siegbahn, Ann. Phys. **59**, 56, 1919.

³⁾ H. Bommer u. E. Hohmann, Z. f. anorg. u. allem. Chem. **241**, 268, 1939; dort weitere Literaturangaben.

⁴⁾ J. W. Buchta u. A. Goetz, Phys. Rev. (2) **46**, 1092, 1934; A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 237, 1933; Z. Kryst. **89**, 282, 1934. Wie aus den Abweichungen zwischen der pyknometrischen und röntgenographischen Dichtebestimmung noch Rückschlüsse auf Gitterstörungen (Sauerstoffeinlagerung oder Leerstellen) gezogen werden können, zeigt am Beispiel des γ -Fe₂O₃ G. Hägg, Z. f. phys. Chem. (B) **29**, 96, 1935.

III. Meßkunde

1. Allgemeines

a) Die Wägungen¹⁾. Die Bestimmung der Dichte ρ erfordert, falls nicht wie z. B. in der Aräometrie bereits auf Flüssigkeiten bekannter Dichte bezogen wird, die Messung der Masse und des Volumens der zu untersuchenden Substanz. Da die Volumenbestimmung bei den meisten relativen Methoden auf eine Gewichtsbestimmung zurückgeführt wird, ist die Waage das wichtigste Hilfsmittel zur Messung der Dichte. Die Ansprüche, die bei der Dichtemessung an die Empfindlichkeit der Waage gestellt werden müssen, ergeben sich aus der verlangten Genauigkeit der Dichtebestimmung und der bei der Dichtemessung zur Verfügung stehenden Substanzmenge. Wird z. B. die Dichte einer 100 g wiegenden Substanz, die ein Volumen von 150 cm³ einnehmen möge, mit einer Genauigkeit von 1 % verlangt, so ist bereits die Wägung auf einige Zehntel Gramm hinreichend. Die möglichen Extremwerte für die Dichte ρ sind dann nämlich, wenn in der durch Wägung bestimmten Größe des Volumens eine gleiche Ungenauigkeit angenommen wird, $\rho_1 = \frac{100,2}{149,8} = 0,669$, $\rho_2 = \frac{99,8}{150,2} = 0,664$. Steht aber bei der Dichtemessung nur 1 g der Substanz zur Verfügung, so ist, wenn eine gleiche Genauigkeit von 1 % erreicht werden soll, unter denselben Voraussetzungen die Wägung bereits auf einige Milligramm erforderlich. Im ersten Fall ist also eine Waage zu benutzen, die mit Sicherheit einige Zehntel Gramm, im zweiten Fall eine solche, die mit Sicherheit einige Milligramm abzulesen gestattet. Für gewöhnliche Dichtemessungen (Substanzmengen 10 g und mehr) mit mittlerer Genauigkeit (0,1 bis 0,01^{0/00}) genügt im allgemeinen eine einfache

¹⁾ Über Wägungen wird a. a. O. eingehender berichtet. Die kurze Übersicht, die hier gegeben wird, soll nur auf die wesentlichsten Punkte hinweisen. Einzelheiten über Waagen und Wägeverfahren s. u. a. W. Block, „Messen und Wägen“ in „Chemische Technologie in Einzeldarstellungen“. Leipzig 1928; W. Felgentraeger, „Feine Waagen, Wägungen und Gewichte“, 2. Aufl. Berlin 1932; Padelt, „Wägeverfahren“ in Chemie-Ingenieur II, 2, 52, 1933; F. Kohlrausch, „Praktische Physik“. Leipzig und Berlin 1935.

Wägung mit den handelsüblichen analytischen Schwingungs- oder Dämpfungswaagen und den dazugehörigen analytischen Gewichtssätzen. Bei den Dämpfungswaagen wird einfach der Teilstrich abgelesen, auf den sich die Waage im Gleichgewicht (fast aperiodisch) einstellt, während bei den Schwingungswaagen die Gleichgewichtslage am einfachsten und genauesten im schwingenden Zustand aus der Beobachtung einer ungeraden Anzahl von Umkehrpunkten ermittelt wird. Nachdem die ersten drei bis vier Umkehrpunkte nach der Arretierung der Waage nicht abgelesen werden, bestimmt man die folgenden drei oder fünf Umkehrpunkte. Sie seien — die Mitte der Skala sei mit 10 bezeichnet —

links 7,6, 7,7, 7,8 Skalenteile
rechts 12,7, 12,4 Skalenteile.

Die Gleichgewichtslage wird erhalten durch Mittelbildung der linksseitigen Umkehrpunkte (7,70) und der rechtsseitigen Umkehrpunkte (12,55) und der Mittelbildung aus diesen beiden Zahlen (10,13).

Bei Präzisionsdichtebestimmungen sind die Gewichte relativ zueinander nach der „Vertauschungsmethode“ (Gaußsche Doppelwägung) zu prüfen. Bei absoluten Wägungen ist außerdem der „in sich“ geprüfte Gewichtssatz an Normalgewichte anzuschließen. „Einfache“ Wägungen verlangen bei hohen Ansprüchen an die Meßgenauigkeit die Kenntnis der Ungleicharmigkeit der Waage; bei Präzisionsdichtebestimmungen wird deshalb, wenn irgend möglich, die Wägung nach der Substitutions-(Tarier-)Methode oder nach der Vertauschungsmethode durchgeführt.

b) Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum. Die in Luft durchgeführten Wägungen ergeben im allgemeinen nicht unmittelbar die Masse eines Körpers. Befindet sich eine Waage im Gleichgewichtszustand, so sind die beiden zu vergleichenden Massen (Masse der zu untersuchenden Substanz und Masse der Gewichte), jede vermindert um ihren Luftauftrieb, d. h. vermindert um die Masse der von ihnen verdrängten Luft, gleich. Bezeichnet man mit m und ρ die Masse und die Dichte der zu untersuchenden Substanz, mit m_G und ρ_G die Masse und die Dichte der zur Wägung benutzten Gewichte, so beträgt das Volumen der Substanz m/ρ , das Volumen der Gewichte m_G/ρ_G . Wenn ρ_L die bei der Wägung vorhandene Dichte der Luft angibt, so ist der Luftauftrieb der Substanz bzw. der Gewichte gegeben

zu: $\varrho_L \cdot m/\varrho$ bzw. $\varrho_L \cdot m_G/\varrho_G$. Die Gleichgewichtslage der Waage wird erreicht, wenn

$$(21) \quad m - \frac{m}{\varrho} \cdot \varrho_L = m_G - \frac{m_G}{\varrho_G} \cdot \varrho_L$$

ist. Da m/ϱ , das Volumen der zu untersuchenden Substanz, in der Regel verschieden ist von dem Volumen der Gewichte m_G/ϱ_G , folgt aus Gleichung (21), daß die Masse (m) eines Körpers bei einer Wägung in Luft sich von dem Nennwert der Gewichte (m_G) durch die Differenz der Luftauftriebe der zu vergleichenden Massen unterscheidet. Es gilt:

$$(22) \quad m = m_G + \left(\frac{m}{\varrho} \cdot \varrho_L - \frac{m_G}{\varrho_G} \cdot \varrho_L \right).$$

Die anzubringende Korrektur $(m/\varrho - m_G/\varrho_G) \cdot \varrho_L$ ist um so größer, je größer die Differenz der Volumen der zu untersuchenden Substanz (m/ϱ) und der Gewichte (m_G/ϱ_G) ist. Beträgt diese Volumendifferenz z. B. 50 cm^3 — ein Wert, der bei vielen Messungen sogar weit überschritten wird —, so ist die Größe des Korrekturgliedes, also der Unterschied der im Vakuum und in Luft ermittelten Masse, bereits $50 \cdot 0,0012 = 0,06 \text{ g}$.

Umgekehrt ergibt sich aus der Gleichung (22) sofort ein für die Ausführung von exakten Wägungen überaus günstiger Sonderfall. Wenn nämlich die Dichte der zu untersuchenden Substanz mit der Dichte der Gewichte übereinstimmt, entfällt jede Korrektur der Wägungen auf den luftleeren Raum, weil dann im Gleichgewichtszustand der Waage keine Volumendifferenzen zwischen dem Volumen der Substanz und der Gewichte mehr vorhanden sind. Es ist dann die Masse der Substanz gleich dem Nennwert der Gewichte. Die Bedingung gleicher Dichte des zu wägenden Körpers und der Gewichte ist exakt nur schwer zu verwirklichen, doch können dadurch weitgehend ähnliche Bedingungen geschaffen werden, daß die üblichen Gewichte aus Messing, Platin oder Quarz durch Tariergewichte ersetzt werden, die aus gleichem oder ähnlichem Material bestehen wie die zu untersuchenden Körper. Die Korrekturen können dadurch auf ein Minimum reduziert oder, falls ihre Größen innerhalb der Wägefehler liegen, ganz vernachlässigt werden. Besonders empfehlenswert ist ein solches Vorgehen bei der Wägung kleinerer Mengen in größeren Gefäßen, z. B. bei der Wägung eines geringfügigen Rückstandes in einem Platintiegel. Während bei der Wägung mit Messinggewichten merkliche Fehler auftreten können, wenn die Leerwägung und die Wägung des Platintiegels mit dem Rück-

stand unter veränderten Luftbedingungen (Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit) vorgenommen werden, werden bei Benutzung eines gleich großen Platintiegels als Tariergewicht diese Fehler, da man nun von Luftdichteinflüssen frei ist, von vornherein vermieden. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Wägung von kleinen Substanzmengen in Mikropyknometern. Bei Präzisionsdichtebestimmungen wird von der Möglichkeit, die Korrekturen durch dieses Verfahren auf ein Minimum zu reduzieren, fast ausnahmslos Gebrauch gemacht (s. die verschiedenen Differentialverfahren zur Dichtebestimmung, S. 43, 69ff).

Im allgemeinen wird es jedoch wegen der ungleichen Raumbeanspruchung der zur Dichtebestimmung herangezogenen Körper und der zur Wägung benutzten Gewichte notwendig sein, die Wägungen nach Gleichung (22) oder der aus ihr folgenden Gleichung (23)

$$(23) \quad m = m_G + m_G \cdot \varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right) 1)$$

auf den luftleeren Raum zu reduzieren ²⁾. Genaue Zahlenangaben über die Größe des Korrekturgliedes in der Form der Gleichung (23) gibt die Zahlentafel 4 auf Seite 93. In ihr sind die $\varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right)$ -Werte unter der Annahme, daß die Dichte der Luft bei der Wägung einen Wert von $\varrho_L = 0,0012$ hat und die Wägung mit Messinggewichten ($\varrho_G = 8,4$), Platin-Iridiumgewichten ($\varrho_G = 21,5$) oder Quarzgewichten (Aluminiumgewichten) ($\varrho_G = 2,65$) ausgeführt wird, tabelliert. Wie man sieht, ist der Ausdruck $\varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right)$ unter diesen Annahmen nur noch von der Dichte der zu untersuchenden Substanz abhängig. Eine einfache Tabellierung der $\varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right)$ -Werte in Abhängigkeit von der Dichte der zu untersuchenden Substanz ist also — wie das in der Tabelle 4 geschehen ist — möglich. Multiplikation der $\varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right)$ -Werte mit

1) Aus Gleichung (22) folgt über (21) $m = m_G \frac{1 - \varrho_L/\varrho_G}{1 - \varrho_L/\varrho}$ und hieraus durch Ausführung der Division und Vernachlässigung kleiner Größen Gleichung (23).

2) Wägungen im Vakuum haben sich nicht bewährt, da der Einfluß der im Vakuum veränderlichen Adsorptionshaut nicht abgeschätzt werden kann und dadurch zu große Unsicherheiten in der Wägung entstehen.

den Nennwerten der Gewichte m_G ergibt dann jeweils das zu m_G hinzuzählende Korrektionsglied. Beträgt z. B. die Dichte der mit Messinggewichten gewogenen Substanz 0,74, so ist nach der Tabelle 4 der entsprechende $\varrho_L \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right)$ -Wert 0,00148. Zu der in Luft gefundenen Masse von beispielsweise 50 g ist also $50 \cdot 0,00148 = 0,0740$ g hinzuzuzählen, damit die richtige Masse der Substanz erhalten wird.

Die Tabelle 3 genügt in den meisten Fällen für die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum. Bei feineren Wägungen ist jedoch die genaue Kenntnis der Luftdichte [s. ϱ_L in Gleichung (23)] für die Reduktion der Wägungen erforderlich. Die Dichte der Luft bestimmter Zusammensetzung ist abhängig von der Temperatur, dem Druck und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden, b den auf 0°C reduzierten Barometerstand und e die Wasserdampftension, so gilt

$$(24) \quad \varrho_L = \frac{0,0012930_7 \cdot b - \frac{3}{8}e}{1 + \alpha t} \cdot \frac{760}{760}.$$

0,0012930₇ bedeutet dabei die Dichte der atmosphärischen Luft bei 0°C und 760 mm Druck: α ist ihr Ausdehnungskoeffizient. Bevor auf die Gleichung (24) näher eingegangen wird, soll eine Überschlagsrechnung zunächst den Einfluß der Luftdichteänderungen auf die Reduktion der Wägungen an einem einfachen Beispiel zeigen. Arbeitet man in einem Laboratorium unter normalen Bedingungen, so sind Barometerschwankungen über 80 mm und Temperaturschwankungen über 20°C schon recht selten. Rechnet man einmal für die ungünstigsten Fälle, die sich so ergeben, die Dichten der Luft aus, so treten maximal Luftdichteänderungen $\Delta \varrho_L$ von 0,00004 g/cm² auf, d. h. bei einer Wägung eines Körpers von 160 cm³ Inhalt und einem Volumen der Gewichte von 60 cm³ würden Abweichungen von 0,004 g auftreten. Wenn eine Genauigkeit in der Dichtebestimmung verlangt wird, die größer als 0,01^o/₁₀₀ ist, werden Änderungen der Luftdichte in Abhängigkeit von Temperatur und Druck im allgemeinen rechnerisch zu berücksichtigen sein. Dies geschieht mit Hilfe der oben angegebenen Gleichung (24). Die Werte für $\frac{0,0012930_7}{1 + \alpha t}$ bzw. für $\frac{b - \frac{3}{8}e}{760}$ sowie ihre Logarithmen in Abhängigkeit von t bzw. $b - \frac{3}{8}e$ können dem physikalisch-chemischen Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen

werden¹⁾. Nach experimenteller Bestimmung der Größen t , b und e können aus den dort angegebenen Zahlentafeln, die einen Temperaturbereich von -25 bis 225°C bzw. einen Druckbereich bis 840 mm Hg umfassen, alle in diesen Bereichen auftretenden Luftdichteänderungen berechnet werden. Zur Berechnung der Masse ist dann mit dem so ermittelten Wert von ϱ_L in Gleichung (23) einzugehen.

Die Zahlentafel 5 des Anhanges, die sich im praktischen Gebrauch bewährt hat, gibt auf einem Blatt die Zahlen, die für die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum erforderlich sind, falls bei Temperaturen von 15° bis 30°C bei Drucken von 730 bis 780 mm Hg und mit Messinggewichten gearbeitet wird. Der in dieser Tafel erfaßte Dichtebereich liegt zwischen $0,60$ und $1,20$. Da die Masse (m) eines Körpers nach (23) und (24) gegeben ist zu

$$(25) \quad m = m_G + m_G \frac{0,00\ 129\ 307}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b - \frac{3}{8}e}{760} \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_G} \right),$$

enthält die Zahlentafel 5 die Logarithmen von $\frac{0,00\ 129\ 307}{1 + \alpha t}$, $\frac{b - \frac{3}{8}e}{760}$ und $1/\varrho - 1/\varrho_G$; Addition dieser Logarithmen zu dem Logarithmus von m_G (m_G -Nenngewicht) und Aufsuchen des Numerus ergibt unmittelbar das zu m_G hinzuzuzählende Korrektionsglied.

Bei feinsten Wägungen ist es notwendig, sich in jedem Fall klar zu machen, mit welcher Genauigkeit der Luftauftrieb berücksichtigt werden muß. Danach richten sich dann alle Anforderungen, die an die Genauigkeit der Ermittlung der Luftkonstanten (Ermittlung der Temperatur, des Barometerstandes, der Wasserdampfension) gestellt werden müssen. Während es für die meisten Messungen genügt, bei der Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum mit einer angenäherten Dichte der Stoffe und der Gewichte zu rechnen (z. B. Messing $\varrho_G = 8,4$), wird es für feinste Präzisionsdichtemessungen unerläßlich sein, die Raumgehalte von Gewichten und den zu wägenden Körpern genauer zu bestimmen und dann in Rechnung zu setzen. Falls der zu wägende Körper keine einheitliche Dichte hat, sind selbstverständlich die anteilmäßigen Raumgehalte der verschieden dichten Bestandteile für den Luftauftrieb zu berücksichtigen. Dies gilt insbesondere auch bei feinen Wägungen für die Bruchgrammgewichte und Reitergewichte, die oft

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., I, S. 43ff. Berlin, Jul. Springer, 1923.

aus anderem Material als die Grammgewichte bestehen. Die richtige und hinreichende Berücksichtigung aller Korrekturen muß in jedem einzelnen Fall beurteilt werden. Hier konnte nur gezeigt werden, wie dabei zu verfahren ist.

Schließlich sei noch auf eine Korrektur hingewiesen, die erforderlich wird, falls der Schwerpunkt der Belastung beider Waagearme verschieden hoch über dem Erdboden liegt. Der Gewichtsunterschied je Kilogramm und Meter Höhenunterschied beträgt 0,31 mg.

2. Die Ermittlung der Dichte nach den Wägeverfahren

Bei vielen Untersuchungen ist eine Bestimmung der Dichte mit einer Genauigkeit von einigen Promillen oder sogar einigen Prozenten hinreichend. Stehen bei der Dichtemessung einer Flüssigkeit nur begrenzte Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so daß eine aräometrische Bestimmung der Dichte schwierig wird, ist das Abwägen der Flüssigkeitsmengen in Meßkolben, Meßzylindern, Pipetten oder Büretten (Inhalt 25, 50, 100 cm³) zur schnellen Dichtebestimmung geeignet. Wird insbesondere die Dichte nur mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten verlangt, so genügt z. B. die Wägung eines bis zur kreisförmigen Marke gefüllten, 100 cm³ fassenden Meßkolbens oder Meßzylinders auf 0,5 g. Die Dichte kann dann mit hinreichender Genauigkeit unmittelbar durch Division der gefundenen Grammzahl durch das auf dem Meßkolben oder Meßzylinder angegebene Volumen erhalten werden, auch dann, wenn die Messung bei einer anderen Temperatur als der auf dem Meßkolben oder Meßzylinder angegebenen, ausgeführt wurde. Die Änderungen der Gefäßvolumen mit der Temperatur infolge der Ausdehnung des Glases können bei derartig geringen Ansprüchen an die Meßgenauigkeit ebenso wie die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum vernachlässigt werden, solange nicht unter extremen Bedingungen gearbeitet wird.

Für höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Dichtebestimmung von Flüssigkeiten, etwa 1⁰/₁₀₀ oder Bruchteile davon, scheiden die Meßzylinder wegen ihrer großen Durchmesser und der dadurch bedingten Ungenauigkeit in der Volumenablesung aus. Mit den übrigen Meßgeräten ist diese Genauigkeit — sorgfältige Ausführung der Messung vorausgesetzt — erreichbar.

Die Dichtebestimmung fester Körper nach den Wägeverfahren ist schwieriger, wenn eine gleiche Meßgenauigkeit wie bei Flüssigkeiten

erreicht werden soll. Bereits die Dichtebestimmung auf einige Promille erfordert u. U. einige Mühe.

a) Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten mit Meßkolben, Büretten, Pipetten. Die besonders in der Maßanalyse vielseitig entwickelten Meßgeräte zur Bestimmung von Rauminhalten wie Meßkolben, Büretten und Pipetten können als Dichtemesser benutzt werden und finden als solche gelegentlich Anwendung. Falls die Geräte nicht von amtlicher Seite geeicht sind, ist eine Kalibrierung der Gefäße vor der Ausführung endgültiger Dichtemessungen erforderlich, da verhältnismäßig große Fehler in der Volumenangabe der Gefäße nicht ausgeschlossen sind. Die Kalibrierung der Gefäße geschieht durch Wägung eines bestimmten durch die Gefäße abgegrenzten Volumens einer Flüssigkeit von bekannter Dichte. Dabei ist nach Möglichkeit darauf zu achten, daß die bei der Eichung benutzte Substanz ähnliche Eigenschaften hat, wie die später zur Untersuchung kommenden Flüssigkeiten. Vor allen Dingen sollte man auf gleiche Benetzbarkeit (Meniskusfehler) achten. Bei der Untersuchung wässriger Lösungen wird vorzugsweise mit mehrfach destilliertem Wasser¹⁾, bei der Untersuchung von Glas nicht benetzenden Flüssigkeiten vorzugsweise mit Quecksilber geeicht. Organische Substanzen mit hinreichend bekannter Dichte können ebenfalls als Eichsubstanz verwandt werden.

Geräte, die auf Ausguß arbeiten, wie die meisten Büretten und Pipetten, werden wegen der größeren — etwa doppelten — Ungenauigkeit in der Volumenangabe gegenüber Geräten, die auf Einguß arbeiten, für Dichtemessungen kaum herangezogen. Wenn dennoch mit den üblichen Büretten oder Pipetten die Dichte einer Flüssigkeit bestimmt werden soll, so werden die oben angegebenen Vorsichtsmaßnahmen ebenfalls zu beachten sein. Die Eichsubstanz sollte neben einer gleichen Benetzbarkeit einen ähnlichen Dampfdruck wie die zu untersuchende Flüssigkeit haben, damit die Gewichtsverluste infolge der Verdampfung beim Auslaufen der Flüssigkeit aus den Büretten oder Pipetten bei der Eichsubstanz und der zu untersuchenden Substanz annähernd gleich groß sind. Zur Ermittlung der Dichte werden die ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen, deren Volumina nach der Eichung der Geräte bekannt

¹⁾ Die Reinheit des Wassers kann durch die Angabe der elektrischen Leitfähigkeit am besten kontrolliert werden. Gut gereinigtes Wasser hat eine spez. Leitfähigkeit von 10^{-6} bis $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Grenzwert $3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

sind, gewogen. Besonders konstruierte Büretten und Pipetten, die für Dichtemessungen besser geeignet sind, werden weiter unten (s. S. 39) beschrieben. An dieser Stelle sei noch einiges über die Ausführung und über die Genauigkeit von Dichtemessungen mit Meßkolben auf Einguß erwähnt.

Die Abb. 2a und 2b zeigen vorschriftsmäßige Meßkolben mit einer scharfen, kreisförmigen horizontalen Marke am Halse. Die Volumen-

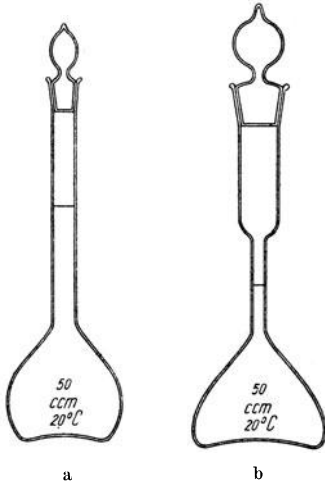


Abb. 2. Meßkolben

angaben in der Mitte der Gefäße gelten nur für die darunter angegebenen Temperaturen. Die Meßkolben bestehen aus möglichst nachwirkungsfreiem Glas, welches gegen chemische und andere Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig ist. Folgende in der Tabelle 3 zusammengestellten Fehlergrenzen werden für Meßkolben angegeben, die den Vorschriften zur Eichung chemischer und physikalischer Meßgeräte genügen ¹⁾.

Die Prüfung der Volumenangabe auf den Kolben geschieht durch Auswägen mit einer Eichsubstanz bekannter Dichte bei der auf den Kolben angegebenen Temperatur. Die Meßkolben müssen bei der

Tabelle 3. Fehlergrenzen für Meßkolben

Inhalt der Kolben in cm ³	10	25	50	100
Halsweite höchstens (mm)	6	8	10	12
Fehlergrenze höchstens in cm ³ . . .	0,008	0,015	0,03	0,05

Ausführung der Messung sauber und fettfrei sein. Nicht benutzte, neue Kolben werden mit Nitriersäure (Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure) oder mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und dann getrocknet. Wasser soll das Glas gleichmäßig benetzen und nicht in Tropfen an Gefäßwänden hängen bleiben. Der

¹⁾ Einzelheiten dieser Vorschrift im Reichsgesetzblatt 1909, Beilage Nr. 52.

Meßkolben wird sowohl bei der Eichung als auch bei den späteren Messungen zur Bestimmung der Dichte soweit gefüllt, daß der Meniskus der Flüssigkeit nach Temperierung des gefüllten Meßkolbens in einem geeigneten Thermostaten etwas oberhalb der Ringmarke zu stehen kommt. Die genaue Einstellung des Meniskus wird am einfachsten mit Hilfe eines Dochtes aus Filtrierpapier erreicht, besser durch eine kleine Saugpipette (s. Abb. 4 c), die leicht aus einem Glasrohr und einem Gummischlauch hergestellt werden kann. Die Einstellung des Meniskus hat bei allen Messungen in der gleichen Weise zu erfolgen, und zwar wird bei benetzenden Flüssigkeiten gefordert, daß der tiefste Punkt des gut ausgebildeten Meniskus, bei nicht benetzenden Flüssigkeiten der höchste Punkt des Meniskus die kreisförmige Marke am Halse des Meßkolbens, die bei horizontaler Beobachtung als Strichmarke erscheint, gerade berührt (s. Abb. 3 a und 3 b). Zur leichteren Erkennung des Meniskus hält man einen dunklen Gegenstand dicht unter die kreisförmige Marke, dadurch erscheint der Meniskus dunkel und scharf. An den Innenwänden des gefüllten Meßkolbens dürfen keine Luftblasen vorhanden sein.

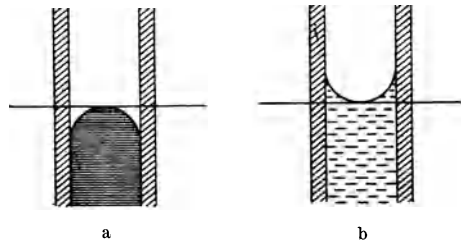


Abb. 3. Meniskusablesung

Das Gewicht des so gefüllten Kolbens wird bei Zimmertemperatur bestimmt. Hiervon wird das Leergewicht des Meßkolbens, ohne daß eine Berücksichtigung des Luftauftriebes notwendig ist, abgezogen. Das verbleibende Gewicht ist das Gewicht der Flüssigkeit in Luft. Wird keine größere Genauigkeit in der Volumenangabe (bzw. Dichteangabe) als $1^0/_{00}$ verlangt, so wird das Volumen des Meßkolbens bis zur kreisförmigen Marke bei der Meßtemperatur unmittelbar durch Division dieses Gewichtes (in g) durch die bekannte Dichte der Eichsubstanz gewonnen. Eine genauere Volumenangabe (Bruchteile eines Promilles) kann — hinreichende Genauigkeit der Wägung vorausgesetzt — erreicht werden, wenn bei der Berechnung des Volumens nicht das Gewicht der Flüssigkeit in Luft, sondern das auf Vakuum reduzierte Gewicht der Flüssigkeit eingesetzt wird, welches leicht mit Hilfe der Zahlentafel 4 des Anhanges (Luftdichte = $0,0012 \text{ g/cm}^3$ gesetzt) ermittelt werden kann.

Ist nach erfolgter Eichung die Dichte einer Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur zu bestimmen, so ist das Gewicht der Flüssigkeit durch das durch Eichung ermittelte Volumen des Meßkolbens zu dividieren. Die Reduktion des Gewichtes der Flüssigkeit auf das Vakuum ist auch hier, wie bei der Eichung, nur erforderlich, wenn die Dichte genauer als auf $1^0/_{00}$ bestimmt werden muß.

Soll die Dichte bei einer anderen Temperatur als der auf dem Meßkolben angegebenen Normaltemperatur bestimmt werden, so kann das mit hinreichender Genauigkeit dadurch geschehen, daß man die Volumenänderungen des Kolbens aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten (α) des Glasgefäßes berechnet. Im allgemeinen wird es genügen, den Ansatz zu machen:

$$(26) \quad V_{t_2} = V_{t_1} \cdot [1 + \alpha(t_2 - t_1)] \text{ mit } \alpha = \frac{1}{40\,000},$$

wonach sich das Volumen eines Meßkolbens bei einer Temperatur t_2 aus dem Volumen bei der Temperatur t_1 und der Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$ ergibt. Unmittelbarer, allerdings umständlicher, ist eine neu durchgeführte Eichung des Meßkolbens bei der Temperatur t_2 in der beschriebenen Weise.

b) Bestimmung der Dichte von festen Körpern mit kalibrierten Meßgefäßen (Meßzylindern, Büretten und dgl.) Am einfachsten ist die Dichtebestimmung von festen Körpern nach dem Verdrängungsverfahren. Bei geringen Ansprüchen an die Meßgenauigkeit wird der feste Körper in ein zum Teil mit einer Flüssigkeit gefülltes, kalibriertes Gefäß vollständig untergetaucht und die Volumenzunahme bestimmt. Anhaftende Luftbläschen werden mechanisch entfernt. Wird zur Messung ein 50 cm^3 fassender Meßzylinder verwendet, so gelingt die Volumenbestimmung auf $0,2 \text{ cm}^3$. Beträgt das Gesamtvolumen des festen Körpers beispielsweise 10 cm^3 , so entspricht das einer Meßgenauigkeit von 2%. Wie bei der rohen Dichtebestimmung von Flüssigkeiten sind auch hier nicht zu große Abweichungen der Meßtemperatur von der Eichtemperatur der Gefäße unwesentlich. Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit erfordert jedoch bei der Dichtebestimmung fester Körper eine Prüfung der Meßgeräte (Eichung) und Innehaltung der für die Kalibrierung der Gefäße gültigen Temperatur. Auf genauere Dichtebestimmungen fester Körper mit Pyknometern (Verdrängungs-, Überlauf- und Ausfließpyknometern) wird auf S. 44ff. eingegangen.

c) Bestimmung der Dichte flüssiger und fester Stoffe mit Pyknometern. $\alphaDie gebräuchlichsten Pyknometer. In den Abb. 4 bis 8 ist eine Anzahl der gebräuchlichsten Pyknometer dargestellt. Das in seiner Art einfachste Pyknometer der Abb. 4 ist für Flüssigkeiten wie Wasser, wässrige Lösungen, niedermolekulare organische flüssige Stoffe mit das zuverlässigste. Es kann für Präzisionsmessungen herangezogen werden. Seine Anwendbarkeit ist praktisch — wenn eine hohe Genauigkeit der Dichtemessung verlangt wird — jedoch auf Flüssigkeiten von nicht zu hoher Viskosität beschränkt, da die Füllung des Pyknometers wegen der engen Kapillare (Durchmesser ~ 2 mm) mit zunehmender Viskosität der Flüssigkeit immer langwieriger wird.$

Die in den folgenden Abb. 5 bis 7 gezeichneten Pyknometer sind andere Ausführungsformen des in Abb. 4 dargestellten Pyknometers, die sich durch die jeweilige besondere Verwendung und Zweckbestimmung dieser Pyknometer herausgebildet haben.

Abb. 5a zeigt ein Pyknometer mit zwei kapillaren Ansätzen, dessen Füllung durch den zweiten bis nahe an den Boden des Pyknometers reichenden Ansatz besonders erleichtert ist. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung ist jedoch bei diesem Pyknometer bei gleichem Gesamtvolumen und gleichem inneren Durchmesser der Kapillaren gegenüber dem Pyknometer der Abb. 4 auf die Hälfte herabgesetzt.

Das Pyknometer der Abb. 5b ist besonders für Dichtebestimmungen fester Stoffe, die durch den unteren Schliffansatz (S) hineingebracht

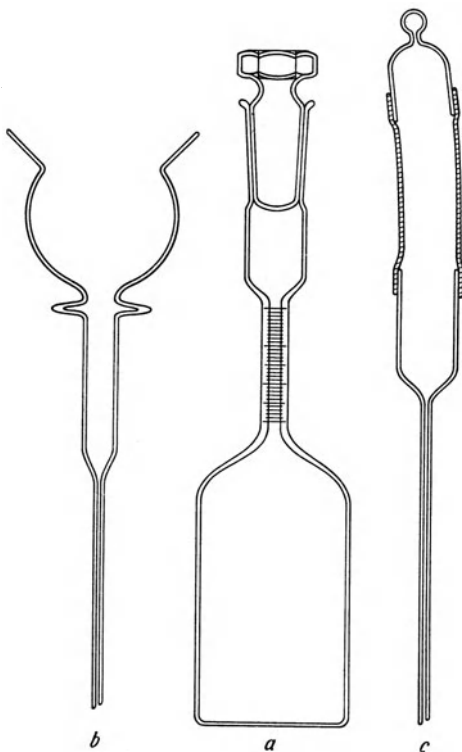


Abb. 4. Pyknometer (a) mit Einfülltrichter (b) und Saugpipette (c)

werden können und für Flüssigkeiten mit sehr hoher Viskosität geeignet. Es besteht, wie die Pyknometer der Abb. 5c, 6a und 6b aus zwei Teilen, die durch den Schliff (*S*) zusammengesetzt werden. Der Nachteil solcher und ähnlicher Pyknometer ist, daß die Flüssigkeiten infolge der Kapillarkräfte zwischen den Schliffwandungen hochkriechen und am Ende des Schliffes verdampfen, so daß ein allmählicher Gewichtsverlust unvermeidlich ist. Außerdem muß vor der Eichung

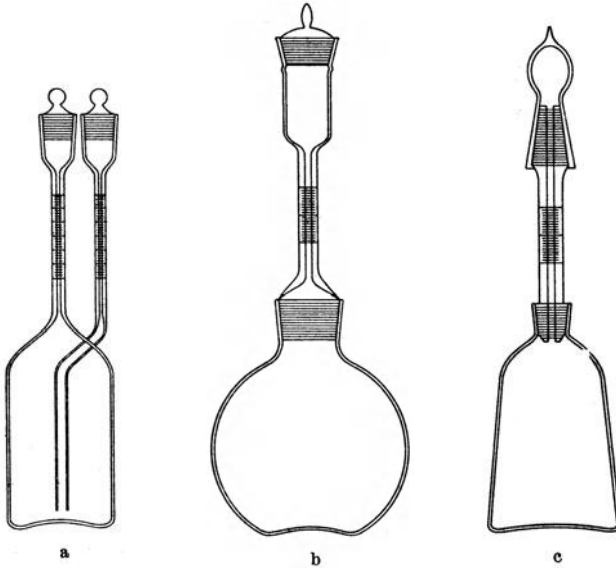


Abb. 5. Verschiedene Pyknometer

solcher Geräte stets durch mehrfaches Wägen der bis zu einer bestimmten Marke mit ein und derselben Flüssigkeit gefüllten Pyknometer geprüft werden, ob die Gewichte der so gefüllten Pyknometer und damit ihre Volumen von dem jeweiligen Sitz des Schliffes (*S*) unabhängig sind. Diese Unabhängigkeit ist unbedingt zu fordern. Sie ist bei Verwendung von Normalschliffen wohl stets erfüllt.

Die Abb. 5c zeigt ein Pyknometer, das für die Bestimmung der Dichte von leicht flüchtigen Flüssigkeiten fabrikmäßig hergestellt wird. Die Schliffkappe am oberen Ende der Kapillare verhindert die Verdunstung. Der Schliff am unteren Ende der Kapillare ist aber bei der vorgesehenen Verwendung dieses Pyknometers für

leicht flüchtige Substanzen denkbar ungünstig. Er sollte deshalb fehlen. Ein hochvakuumdichtes¹⁾ Pyknometer für besondere Zwecke beschreiben T. Batuecas und F. L. Casado¹⁾).

Abb. 6a und 6b zeigen Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer, Abb. 6b mit Vakuummantel nach Boot. Sie dienen zur schnellen Dichtebestimmung von Flüssigkeiten. Die Zeit, die sonst zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts zwischen Thermostatenflüssigkeit und Meßflüssigkeit abgewartet

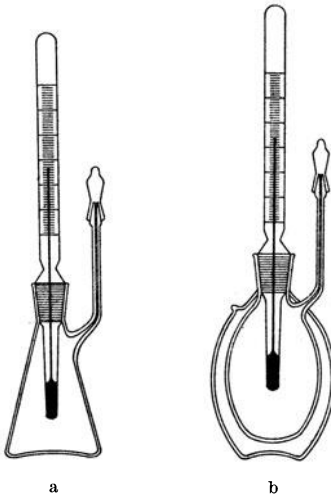


Abb. 6. Pyknometer mit eingeschliffenen Thermometern

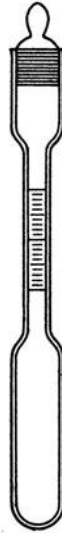


Abb. 7. Einfaches Pyknometer für kleinere Substanzmengen

werden muß, fällt hier fort, weil mit diesen Geräten die Dichte bei der gerade vorhandenen Temperatur der Meßflüssigkeit bestimmt wird. Auf die Dichtebestimmung bei einer vorher vorgesehenen genau definierten Temperatur wird bewußt verzichtet. Bei bekanntem Ausdehnungskoeffizienten der Pyknometerflüssigkeit kann jedoch die Dichte bei einer vorgegebenen Temperatur (t_0) berechnet werden nach der Gleichung:

$$(27) \quad \rho_{t_0} = \frac{\rho_t}{1 + \alpha(t_0 - t)}$$

Das in Abb. 7 dargestellte Pyknometer ist das gebräuchlichste der in dieser Art gebauten Pyknometer für kleinere Substanzmengen (2 bis 20 cm³).

¹⁾ T. Batuecas u. F. L. Casado, Z. f. phys. Chem. (A) 181, 197, 1938.

Zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten haben sich neben dem Pyknometer der Abb. 4 die Sprengelschen Pyknometer bestens bewährt, von denen einige der gebräuchlichsten Formen in den Abb. 8a, 8b und 8c wiedergegeben sind. An den beiden sehr feinen Kapillaren

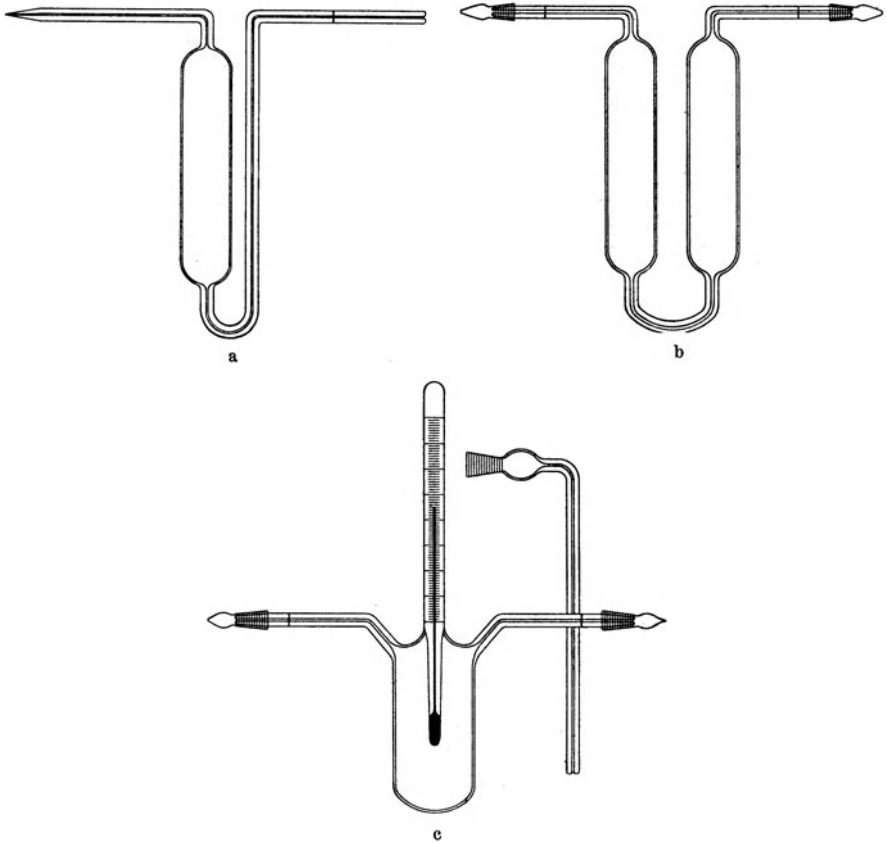


Abb. 8. Pyknometer nach Sprengel

(innerer Durchmesser gewöhnlich < 1 mm) befinden sich zwei kreisförmige Marken, bis zu denen die Pyknometer gefüllt werden müssen. Ihre Füllung geschieht in einfacher Weise durch Ansaugen der Flüssigkeit oder durch ihr Überdrücken aus einer Vorratsflasche unter Anwendung eines kleinen Überdruckes (Gummibällchen). Die ungefähre

Einstellung des Meniskus auf die Marken erfolgt durch Aufsaugen der Flüssigkeit mit Filtrierpapier. Die genaue Einstellung überläßt man der Verdunstung, die von der Spitze des Kapillarrohres aus stattfindet. In dem Augenblick, da der Meniskus die kreisförmige Marke tangiert, werden die beiden Kappen (s. Abb. 8 b und 8 c) auf die Kapillaren aufgesetzt, wodurch eine weitere Verdunstung verhindert wird.

Die Pyknometerformen sind durch diese Angaben keineswegs erschöpft. Es gibt in der Literatur eine Unzahl weiterer Beschreibungen¹⁾. Die Vielseitigkeit der stofflichen Erscheinungsformen einerseits, die Notwendigkeit der Durchführung der Dichtebestimmungen auch unter extremen Bedingungen andererseits bedingen die Vielzahl der Formen. An dieser Stelle seien nur kurz die wesentlichsten Merkmale solcher für einen besonderen Zweck gebauten Pyknometer angegeben. Für konsistente Fette, Sirup, Pech, Teer usw. werden weite, meist gläserne Gefäße ohne irgendeine Verjüngung in der Art der Abb. 9a und 9b verwendet²⁾. Für die pyknometrische Dichtebestimmung fester Körper gibt es verschieden konstruierte Verdrängungs- und Überlaufpyknometer (s. Abb. 10 und 11). Die „scheinbare“ Dichte pulverförmiger, körniger, zum Teil geschichteter Massen (Getreide usw.) wird in der Praxis nach einheitlichen Meßvorschriften mit einfachen Hohlmaßen bekannten Inhalts bestimmt³⁾.

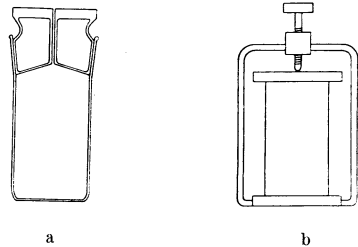


Abb. 9

- a) Pyknometer für Pech, Teer und dgl. nach Hubbard *)
 b) Pyknometer für konsistente Fette nach Gintl *)

* Die Pyknometer nach Hubbard und nach Gintl werden von dem Glaswerk Greiner u. Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach i. Thür., hergestellt.

¹⁾ H. Schlüter, Chem. Ztg. **60**, 717, 1936; E. Cohen u. W. J. D. van Dobbenburgh, Z. f. phys. Chem. (A) **137**, 289, 1928; W. Biltz, Z. f. anorg. Chem. **121**, 257, 1922; W. Biltz u. E. Keunecke, ebenda **147**, 186, 1925; G. F. Hennion, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **9**, 479, 1937; M. E. Spaght u. G. S. Parks, J. Phys. Chem. **38**, 103, 1934 u. a.

²⁾ Über einfache Vorrichtungen zur Bestimmung der Dichte von salbenartigen und festen Fetten, Ölen und Wacharten berichtet M. A. Rakusin, Asphalt und Straßenbau 1932, Nr. 2, S. 3 (Beilage zu Petroleum **28**, Nr. 8, 1932.)

³⁾ K. Scheel, Handb. d. Physik **1**, 1926; F. Martin, Congr. Chim. ind. Paris **17**, 1, 231, 1937.

Besondere Pyknometerkonstruktionen werden für Dichtebestimmungen mit kleinen und kleinsten Substanzmengen verlangt. Stehen noch verhältnismäßig große Substanzmengen zur Verfügung, so können Mikrowägebüretten oder kleine Wägepipetten ¹⁾, z. B. die in den Abb. 12a und 12b gezeichneten, vorteilhaft zur Dichtebestimmung herangezogen werden. Ein einfaches, aber sehr leistungsfähiges Mikropyknometer für Flüssigkeiten (s. Abb. 13) beschreiben G. R. Clemo und A. Mc Quillen ²⁾. Bei einer Substanzmenge von nur 2 mg (entsprechend einem Volumen von $\frac{2}{1000}$ cm³) lassen sich damit die Dichten noch auf drei Stellen bestimmen. Für feste Körper verwenden F. A. Bannister und M. Hey ³⁾ als Mikropyknometer eine gerade,

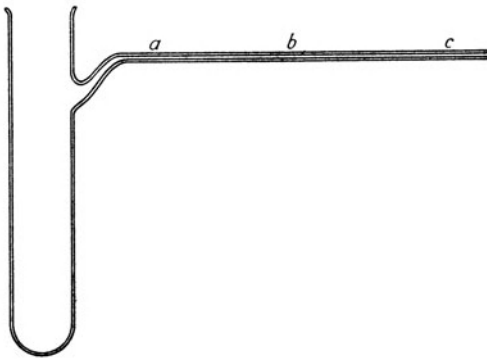


Abb. 10. Verdrängungspyknometer

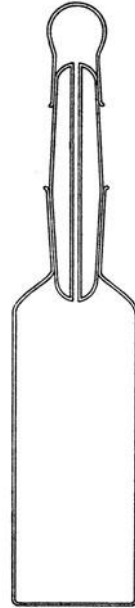


Abb. 11. Überlaufpyknometer

an einem Ende verschlossene Glaskapillare von 90 mm Länge, 0,5 mm lichter Weite und 0,75 mm Wandstärke. Die Kalibrierung der

¹⁾ Siehe J. Mika, „Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse“, S. 63. Stuttgart, Verlag Enke, 1939; F. Pregl, „Die quantitative organ. Mikroanalyse“, 3. Aufl. Berlin 1930; A. A. Noyes u. W. D. Coolidge, Z. f. phys. Chem. **46**, 346, 1903.

²⁾ G. R. Clemo u. A. Mc. Quillen, Journ. Chem. Soc. London (A) 1935, S. 1220.

³⁾ F. A. Bannister u. M. Hey, Miner. Mag. **25**, 30, 1938, Nr. 160 (Miner. Dep. British Museum); s. auch Mikroquarzpyknometer von H. Winchell, Amer. Min. **23**, 805, 1938.

Kapillare geschieht mit Bromoform. Die erreichbare Genauigkeit in der Dichtebestimmung ist bei Verwendung von 5 bis 15 mg eines festen schweren Körpers etwa 0,5 %. Die vielen exakten Dichtebestimmungen der Isotopenforschung führten weiter zur Entwicklung einer großen Anzahl von Mikropyknometern¹⁾.

β) Eichung und Ausführung pyknometrischer Messungen einschließlich pyknometrischer Differentialmessungen. Die Eichung der Pyknometer mit nur einer Volumenabgrenzung (durch eine oder zwei Marken) erfolgt wie die Eichung der Meßkolben (s. S. 29 ff). Alle dort angegebenen Vorschriften sind in erhöhtem Maße zu beachten. An die Temperaturkonstanz des Thermostaten müssen entsprechend der größeren Genauigkeit der Dichtemessung (bis zu $\frac{1}{100} \frac{0}{00}$) erhöhte Anforderungen gestellt werden, die sich jeweils aus der Tabelle 2 (S. 6) sofort ergeben. Thermostaten mit ausreichender Temperaturkonstanz lassen sich heute im Temperaturbereich von -60 bis $+150^{\circ}\text{C}$ mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln aufbauen²⁾. Tief-

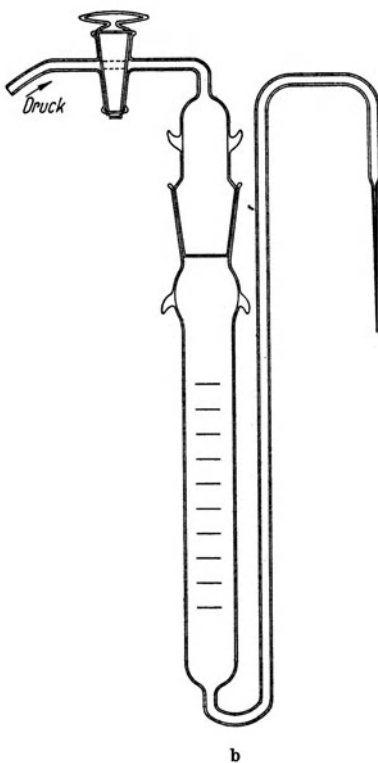
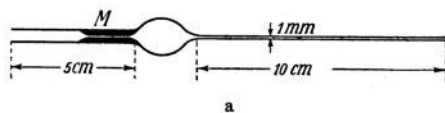


Abb. 12. a) Einfüllpyknometer; b) Mikrowägebürette

¹⁾ Literatur für Mikropyknometer in Zusammenhang mit der Isotopenforschung s. E. Berl u. G. Lunge, „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, 8. Aufl. Berlin, Jul. Springer, 1931.

²⁾ Betriebsfertige Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$ werden als „Ultrathermostaten nach Höppler“ von der Firma Gebr. Haake, Medingen bei Dresden, geliefert.

temperaturbäder können durch geeignete Kältemischungen oder durch flüssige siedende Gase wie H_2 , N_2 , O_2 erhalten werden. Alle Wägungen, sowohl die des Pyknometers als auch die der Flüssigkeit, müssen auf den luftleeren Raum reduziert werden, falls die mit Pyknometern zu erreichende Genauigkeit von $\frac{1}{100} \frac{0}{00}$ mit Sicherheit erhalten werden soll. Dabei ist die im Wägekasten herrschende Temperatur (t), der Barometerstand (b) und die Wasserdampftension (e) gemäß der Gleichung (25) in Rechnung zu setzen. Die experimentelle Ermittlung dieser Größen ist erforderlich. Die Reduktion der Wägungen erfolgt, falls die Dichten der untersuchten Flüssigkeiten zwischen 0,6 und 1,2 liegen, mit Hilfe der Tabelle 5 (s. S. 95), für andere Dichten nach dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein¹⁾.

Die Eichung der Pyknometer, die mit einer Skala im mittleren Teil des Kapillarrohres versehen sind, erfolgt in der Weise, daß die

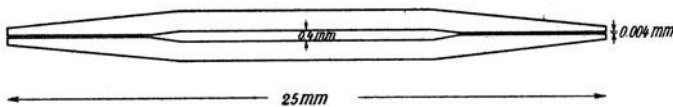


Abb. 13. Mikropyknometer

Eichung für mindestens 3, besser für 5 bis 7 Punkte der Skala durchgeführt wird. Die Eichpunkte sollen dabei möglichst gleiche Abstände voneinander haben und den ganzen Bereich der Skala erfassen. Aus den auf den luftleeren Raum reduzierten Gewichten der Eichsubstanz und deren Dichte folgen für die verschiedenen Teilstriche der Skala die zugehörigen Volumina. Sie werden in Abhängigkeit von der Skalenteilung graphisch mit hinreichender Genauigkeit aufgetragen. Liegen die Punkte auf einer Geraden, so ist das das beste Kennzeichen dafür, daß die Kapillare neben einer gleichmäßigen Teilung, die vorausgesetzt werden soll, einen gleichen inneren Durchmesser hat. Die Linearität solcher Eichkurven ist keine notwendige Vorbedingung für die Brauchbarkeit der Pyknometer, doch ist eine lineare Eichkurve erwünscht. Falls viele Bestimmungen mit demselben Pyknometer vorgenommen werden sollen, ist es praktisch, die Eichkurve durch eine Zahlentafel zu ersetzen. Erstrecken sich die Dichtemessungen über eine längere Zeitdauer, etwa über ein Jahr, so ist die Eichung zur Kontrolle der Güte des Pyknometers von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

¹⁾ Siehe Anm. 1 auf S. 27.

Die Dichtemessungen müssen mit der gleichen Sorgfalt wie die Eichmessungen ausgeführt werden. Bezüglich der Reinigung der Pyknometer und ihrer vorschriftsmäßigen Füllung gilt das auf S. 30 Ausgeführte. Die Pyknometer mit Skalenteilung haben den Vorteil, daß der Meniskus der Flüssigkeit bei der Meßtemperatur nicht wie bei den Pyknometern ohne Skala auf eine bestimmte Marke eingestellt werden muß, was oft zeitraubend und unbequem ist, sondern es genügt, wenn der Meniskus der Flüssigkeit irgendwo im Bereich der geeichten Skala liegt. Der Temperatursgleich zwischen Thermostatenflüssigkeit und Pyknometerflüssigkeit kann leicht und in recht empfindlicher Weise an der Unveränderlichkeit der Meniskushöhe in der Kapillare erkannt werden. Dabei wird tunlichst das Pyknometer soweit in die Thermostatenflüssigkeit eingetaucht, daß der Meniskus unter die Oberfläche der Thermostatenflüssigkeit zu stehen kommt. In der Regel ist der Temperatursgleich nach 10 bis 15 Minuten nach dem Einbringen des Pyknometers in den Thermostaten erreicht. Die endgültige Bestimmung des Volumens erfolgt, wenn mehrere aufeinanderfolgende Ablesungen der Meniskushöhe denselben Wert ergeben. Mit Hilfe der Eich-tabelle kann dann aus der genauen Ablesung der Meniskushöhe sofort das zugehörige Volumen angegeben werden. Die Wägungen der gefüllten Pyknometer erfolgen bei Zimmertemperatur. Die Dichte der Flüssigkeit wird aus dem auf den luftleeren Raum reduzierten Gewicht der Flüssigkeit und ihrem durch Eichung ermittelten Volumen gewonnen.

Eine besondere Schwierigkeit genauester Dichtebestimmungen mit Pyknometern besteht darin, daß die Pyknometer je nach dem herrschenden Wasserdampfdruck (Luftfeuchtigkeit) aber auch je nach ihrer Vorbehandlung wechselnde Wassermengen an ihren Außenflächen adsorbieren. Über die Dicke der adsorbierten Wasserhaut sind verschiedene Untersuchungen durchgeführt worden. Stömberg¹⁾ stellt fest, daß die adsorbierten Wasserschichten an Glas bei Wasserdampfdrucken von 3,8 bis 15,5 mm zwischen 75 und 750 Å schwanken. Bei vorher getrockneten Gefäßen wird im Gegensatz zu anders behandelten Gefäßen eine endgültige Sättigung erst nach 150 Stunden erreicht. C. N. Riiber²⁾, der mit einem Sprengelschen Pyknometer sehr genaue Dichtemessungen beschreibt, umgeht deshalb das übliche Abtrocknen der Außenflächen der Pyknometer und die damit verbundene Gefahr, daß durch winzige Mengen

¹⁾ R. Stömberg, *Handlingar Stockholm* (3) **6**, 122, 1928.

²⁾ C. N. Riiber, *Z. Elektrochem.* **29**, 334, 1923.

fremdartiger Stoffe die Feuchtigkeitsschicht unkontrollierbaren Änderungen unterworfen ist, in folgender Weise: Nach dem Herausnehmen des Pyknometers aus der Thermostatenflüssigkeit wird die Hauptmenge des Wassers durch Andrücken an ein reines Leinentuch entfernt, das Pyknometer alsdann 5 Minuten in Chromschwefelsäure getaucht und anschließend mit einem kräftigen Strahl destillierten Wassers sorgfältig abgespült. Wenige am unteren Ende des Pyknometers hängende Tropfen werden durch ein Tuch aufgenommen. Die Entfernung des übrigen Wassers überläßt er der freiwilligen Verdunstung. Die Wägung des Pyknometers erfolgt nach einer Wartezeit von einer Stunde. Dabei auftretende geringe Gewichtsverluste der Pyknometerflüssigkeit werden berücksichtigt.

Während für Dichtebestimmungen mit einer Genauigkeit bis etwa $1/100^0/00$ die pyknometrische Methode (beim Vorliegen genügender Substanzmengen) in der bisher beschriebenen einfachen Form stets mit Vorteil angewendet werden kann, wird die Heranziehung dieser Methode fraglich, wenn die Genauigkeit um eine weitere Zehnerpotenz erhöht werden soll. Für derartige Ansprüche an die Meßgenauigkeit ist die Anwendung des pyknometrischen Differentialverfahrens gegeben¹⁾. In neuerer Zeit haben verschiedene Autoren, u. a. E. R. Smith und M. Wojciechowski, O. K. Skarre, S. G. Demidenko und A. E. Brodsky¹⁾, dieses Verfahren für Präzisionsdichtebestimmungen benutzt. Sie verwenden zwei Pyknometer von möglichst gleichem Inhalt ($\sim 50 \text{ cm}^3$) mit Kapillarhalschen. Die Strichdicke der an den Halschen befindlichen Marken übersteigt 0,01 mm nicht. Die Messung geht in der Weise vor sich, daß das Pyknometer I mit der zu untersuchenden Flüssigkeit der Dichte ρ , das Pyknometer II mit einer Flüssigkeit ähnlicher, aber bekannter Dichte (ρ_0) gefüllt wird. Nach Temperaturausgleich zwischen Thermostatenflüssigkeit und Pyknometerflüssigkeit werden die Meniskenhöhen mit einem Kathetometer bis auf 0,005 mm

¹⁾ W. Washburn, E. R. Smith, Bur. Standard Journ. **11**, 453, 1933; **12**, 305, 1934; C. N. Riiber, Z. Elektrochem. **29**, 334, 1923; E. R. Smith u. M. Wojciechowski, Roczniki Chem. **16**, 104, 1936; Bull. int. Acad. Polon. A 1936, S. 123; O. K. Skarre, S. G. Demidenko u. A. E. Brodsky, Acta Physicochim. U. R. S. S. **6**, 297, 1937; T. Batuecas u. F. L. Casado, Journ. chim. physique **33**, 41, 1936; Bol. de la Universidad de Santiago de Compostela, Okt./Dez.-Heft 1935; Z. f. phys. Chem. (A) **181**, 197, 1938; L. G. Longworth, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1483, 1937; L. Tronstad u. J. Brun, Trans. Farad. Soc. **34**, 766, 1938.

bestimmt und anschließend der Gewichtsunterschied auf 0,03 mg gemessen. Das ganze Verfahren wird wiederholt, wobei aber das Pyknometer I mit der Flüssigkeit der Dichte ρ_0 , das Pyknometer II mit der zu untersuchenden Flüssigkeit der Dichte ρ gefüllt wird. Durch dieses Vorgehen wird man in besonderem Maße von Änderungen der Luftdichte unabhängig.

Die wesentlichsten Vorteile, die sich aus der Anwendung des pyknometrischen Differentialverfahrens gegenüber dem einfachen pyknometrischen Verfahren ergeben, sind: 1. Der Luftauftrieb wird durch die Wahl eines zweiten als „Gewicht“ dienenden Pyknometers, welches bezüglich seiner Form, seines Gewichts und seines äußeren Volumens dem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometer ähnelt, fast vollständig kompensiert. Man hat nur bei jeder Wägung für den kleinen Volumenunterschied zu korrigieren, der zwischen dem Volumen des gefüllten Pyknometers und dem Volumen der benutzten „Gewichte“ besteht. Da dieser Volumenunterschied möglichst klein gehalten wird, kann der hierdurch bedingte Fehler entweder ganz vernachlässigt werden, oder es genügt bei seiner Berücksichtigung für die Luftdichte einfach den Wert 0,0012 zu setzen. 2. Durch die Differenzwägung wird man von Einflüssen der Luftfeuchtigkeit weitgehend unabhängig. 3. An die Temperaturkonstanz der Thermostaten brauchen keine übertrieben hohe Anforderungen gestellt zu werden, da sich ρ und ρ_0 im allgemeinen in ähnlicher Weise mit der Temperatur ändern. Die zu verlangende Konstanz der Thermostaten kann leicht aus der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der zur Messung gelangenden Flüssigkeiten berechnet werden.

Dagegen muß auch bei dem Differentialverfahren das auf das Vakuum reduzierte Gewicht bzw. das Volumen der als „Gewicht“ dienenden Pyknometer ein für allemal in der üblichen Weise mit Sorgfalt bestimmt werden. Eine übermäßig genaue Kenntnis der Volumina ist jedoch auch hier nicht erforderlich. Bei Präzisionsdichtebestimmungen ist ferner darauf zu achten, daß Änderungen des Barometerstandes auch unmittelbar infolge der Kompressibilität der Flüssigkeiten einen Einfluß auf die Dichte haben können (s. Tabelle 2, S. 6) und weiter, daß der hydrostatische Druck auf die Pyknometer durch Änderungen des Wasserstandes im Thermostaten auf die Dichtemessungen einen Einfluß haben kann. Die Pyknometer werden bei Präzisionsbestimmungen der Dichte deshalb immer an gleicher Stelle und in gleicher Lage

in den Thermostaten eingehängt. Auf eine konstante Höhe des Wasserspiegels in dem Thermostaten ist zu achten.

Schließlich sei noch auf ein Verfahren hingewiesen, das O. Stern und M. Volmer ¹⁾ für genaue Dichtebestimmungen angewandt haben. Sie benutzen eine unter Wasser befindliche Nernstsche Waage und führen mit dieser eine Differenzwägung zweier Pyknometer durch. Die Empfindlichkeit der Waage betrug bei den Pyknometern von 5 cm³ Inhalt drei Teilstriche pro $\frac{1}{100}$ mg, bei denen von 1 cm³ Inhalt sieben Teilstriche pro $\frac{1}{100}$ mg. Die Methode hat gegenüber der einfachen pyknometrischen Methode die Vorteile des Differentialverfahrens, gegenüber den üblichen Auftriebsverfahren den Vorteil, daß die Fehler, den die auf den Aufhänge draht wirkenden Kapillarkräfte bedingen, vermieden werden.

γ) Dichtebestimmung fester Körper mit Pyknometern (Verdrängungs-Überlauf- und Ausfließpyknometern). Das Volumen fester Körper wird mit Pyknometern erhalten, indem das von dem festen Körper verdrängte Volumen der Pyknometerflüssigkeit bestimmt wird. In experimenteller Hinsicht werden daher alle jene Maßnahmen zu beachten sein, die bereits bei der Volumenbestimmung von Flüssigkeiten mit Pyknometern beschrieben wurden. Das gilt insbesondere für die Ausführung der Eichungen, der Messungen und für die u. U. erforderlich werdende Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum. Im folgenden werden einige für die Dichtebestimmung fester Körper entwickelte, charakteristische Methoden und einige Schwierigkeiten, die für exakte Dichtebestimmungen fester Körper eigenartig sind, beschrieben.

Am häufigsten werden zur Dichtebestimmung fester Körper einfache Pyknometer in der Art der Abb. 5 b angewandt. Das Volumen der verdrängten Flüssigkeitsmenge wird durch Wägung ermittelt. Es wird hierbei ähnlich wie bei der Dichtemessung von Flüssigkeiten verfahren. Das Notwendige ist bereits auf S. 11 gesagt. Die Berechnung der Dichte des festen Stoffes erfolgt nach der dort angegebenen Gleichung (8). Da die Volumenbestimmung nach diesem Verfahren sehr genau ist, wird auch eine hohe Genauigkeit in der Dichtebestimmung des festen Körpers erreicht, sobald das Volumen des festen Körpers hinreichend groß ist. Der prozentuale Fehler in der Volumenbestimmung (Dichte-

¹⁾ O. Stern u. M. Volmer, Ann. Phys. 59, 225, 1919.

bestimmung) ist dem Volumen des festen Körpers umgekehrt proportional.

Eine unmittelbare ebenfalls recht genaue Volumenmessung fester Körper wird mit besonders konstruierten Pyknometern nach dem Verdrängungsverfahren erhalten. Ein Verdrängungspyknometer zeigt die Abb. 10, S. 38. Es besteht aus einem Reagensglas mit seitlich ange-setztem Kapillarrohr von möglichst konstantem Querschnitt. Die Kapillare ist mit einer feinen Längenteilung versehen. Im Gebrauch wird das Gerät so gestellt, daß das Ansatzrohr schwach nach oben zeigt. Zur Dichtebestimmung fester Körper wird das Pyknometer zunächst mit einer Flüssigkeit bis zu einem Teilstrich a der Kapillare gefüllt. Alsdann wird ein fester Körper von bekanntem Gewicht in das weite Rohr des Gefäßes hineingebracht; dadurch steigt der Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare bis zu einem Punkt b . Wird nun ein bekanntes Volumen V der Pyknometerflüssigkeit bei derselben Neigung des Pyknometers zugegeben, so findet eine Verschiebung des Meniskus nach c statt und das Volumen des zu untersuchenden festen Körpers V_{fest} kann jetzt aus der Gleichung $\frac{V_{fest}}{l_1} = \frac{V}{l_2}$ erhalten werden zu

$$(28) \quad V_{fest} = V \frac{l_1}{l_2}.$$

Die Meßgenauigkeit hängt außer von dem Radius des weiten Rohres in erster Linie von dem Radius der Kapillare und nur verhältnismäßig wenig von der Neigung des Gerätes ab.

In recht einfacher Weise kann das von einem festen Körper verdrängte Flüssigkeitsvolumen durch Wägung mit Überlauf- und Ausfließpyknometern (s. z. B. Abb. 11) bestimmt werden. Bei beiden Pyknometern wird mit einem konstanten Gesamtvolumen gearbeitet. Die Pyknometer werden vollständig bis zur Überlauf- bzw. Ausfließstelle mit einer Flüssigkeit gefüllt. Ihr Volumen ist bei gutem Sitz der Schliffstopfen auf wenige tausendstel cm^3 definiert. Wird mit einem Überlaufpyknometer gearbeitet, so gilt für die Dichte des festen Körpers wieder die Gleichung (8) (m : Masse des festen Körpers, M bzw. M' : Masse des gefüllten Pyknometers ohne festen Körper bzw. mit festem Körper, ρ_n : Dichte der Pyknometerflüssigkeit). Bei Verwendung eines Ausfließpyknometers wird die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge gewogen,

¹⁾ l_1 und l_2 bedeuten die Abstände der Punkte ab bzw. bc .

aus ihrer bekannten Dichte ihr Volumen ($V = V_{fest}$) bestimmt und die Dichte des festen Körpers erhalten aus:

$$(29) \quad \rho = \frac{m}{V_{fest}}.$$

Genauere Dichtebestimmungen flüssiger und fester Körper haben eine einwandfreie Beschaffenheit der zu untersuchenden Objekte zur Voraussetzung. Während die Erfüllung dieser selbstverständlichen Voraussetzung für Flüssigkeiten im allgemeinen keine nennenswerten Schwierigkeiten bereitet — oft kann die Substanz unter gewöhnlichen Bedingungen durch einfache Destillation von Verunreinigungen befreit werden —, liegen hier für feste Körper je nach ihrer Art erste, unter Umständen besondere Schwierigkeiten vor. Versagen die üblichen Methoden zur Reinigung, wie z. B. die Umkristallisation, die Sublimation, die Vakuumdestillation auch bei höchsten Temperaturen, so bleibt die geschickte Auslese besonders gut ausgebildeter Kristalle das beste Hilfsmittel. Einwandfreie und sichere Ergebnisse werden an gut ausgebildeten Einkristallen erhalten. Ergeben die Dichtemessungen fester Körper schwankende Werte, die außerhalb der Fehlergrenzen der Meßverfahren liegen, so ist dies oft auf die ungleiche Beschaffenheit der Objekte zurückzuführen.

Eine weitere häufig auftretende Fehlerquelle bilden die an den festen Körpern haftenden Luftbläschen oder adsorbierten Gas-schichten. Luftbläschen können in einfachen Fällen mechanisch beseitigt werden. Bei hohem Zerteilungsgrad der festen Körper werden die anhaftenden Luftbläschen am einfachsten durch Auskochen der festen Körper in den Pyknometerflüssigkeiten, gegebenenfalls unter vermindertem Druck entfernt. Sind die Adsorptionsverhältnisse übersichtlich, so kann die adsorbierte Luft durch einen geeigneten Dampf verdrängt werden, der unter Umständen leichter entfernt werden kann¹⁾. Eine restlose Beseitigung der adsorbierten Gas-(Luft-)schichten ist schwierig. Sie gelingt nur sicher durch Erhitzen der festen Körper im Vakuum.

Die Volumenbestimmung fester Körper nach der pyknometrischen Methode ergibt im allgemeinen das „wahre“ Volumen (vollkommene Benetzung der festen Körper vorausgesetzt). Genauere Werte werden aber nur erhalten, wenn die Flüssigkeit auch in die feinsten Poren oder Risse der Substanz einzudringen vermag. Untersuchungen hierüber

¹⁾ Siehe z. B. Berkeley, Ann. Phys. Beibl. **31**, 385, 1907.

stellten G. Graue und N. Riehl¹⁾ bei der Dichtebestimmung von gefälltem Zinksulfid und verschiedenen behandelten Eisenoxyden an. Sie bestimmten nach der pyknometrischen Methode die Dichten dieser Stoffe, indem sie einmal Xylol als Sperrflüssigkeit, ein anderes Mal Emanation, also ein Sperrgas mit verhältnismäßig kleinen Molekülen, verwendeten. Die Emanationsmenge wird durch die von der Emanation ausgehende γ -Strahlung gemessen. Aus dem Unterschied der so bestimmten Dichten lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die atomare Beschaffenheit und auf die katalytische Wirksamkeit dieser Stoffe ziehen.

3. Die Bestimmung der Dichte nach den Auftriebsverfahren.

a) Die gebräuchlichsten hydrostatischen Waagen. Die Mohr-Westphalsche Waage (s. Abb. 14) für Dichtebestimmungen

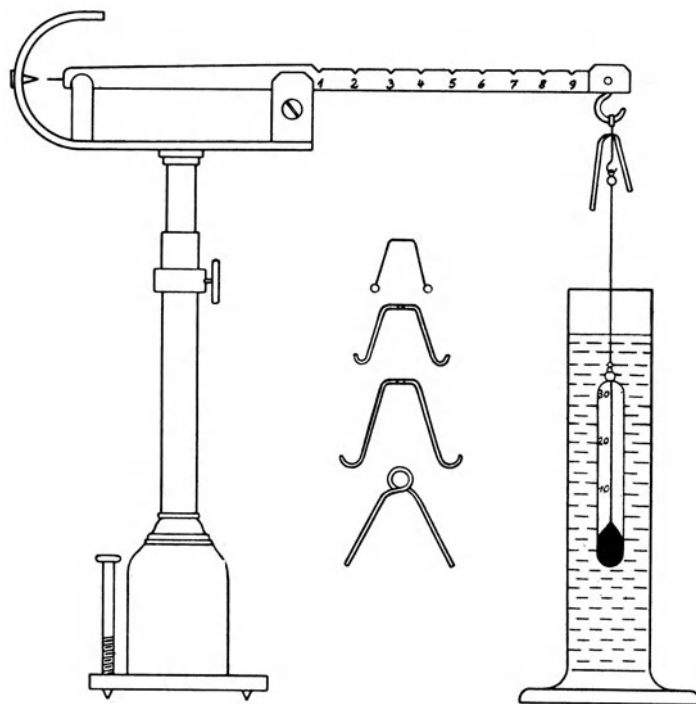


Abb. 14. Mohr-Westphalsche Waage

¹⁾ G. Graue u. N. Riehl, Z. f. angew. Chem. 51, 873, 1938; 52, 112, 1939.

von Flüssigkeiten besteht aus einem ungleicharmigen Waagebalken, an dessen einem Ende ein gläserner Hohlkörper (der sogenannte Schwimmkörper) an einem Platinfaden hängt, an dessen anderem Ende ein festes unveränderliches Gegengewicht angebracht ist. Auf der Seite des Schwimmkörpers befinden sich auf dem Waagebalken in gleichmäßigen Abständen voneinander zehn Schneiden oder Kerben. Kerbe 0 fällt mit der Mittelschneide, Kerbe 10 mit der Endschneide zusammen. Als Gewichte dienen Reiter, deren Massen sich verhalten wie 1 : 10 : 100 : 1000. Das Gegengewicht (G) hält dem Schwimmer im Vakuum (G_v) das Gleichgewicht¹). Es gilt:

$$(30) \quad G \cdot l_1 = G_v \cdot l_2.$$

Gewicht und Volumen (V) des Schwimmers und das Gewicht des Hauptreiters sind so abgeglichen, daß, falls der Schwimmkörper in Wasser des spezifischen Gewichtes 1,0000 taucht und der Hauptreiter (G_H : Gewicht des Hauptreiters) auf die Endkerbe aufgesetzt wird, sich die Waage im Gleichgewicht befindet. Es gilt dann:

$$G \cdot l_1 = G_v \cdot l_2 - s \cdot V \cdot l_2 + G_H \cdot l_2,$$

woraus unter Beachtung von (30) für das Gewicht des Hauptreiters folgt:

$$G_H = V \cdot s.$$

Der Zahlenwert von G_H in Gramm ist also mit dem Zahlenwert des Schwimmervolumens in cm^3 identisch. Beträgt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit s_1 , so gilt entsprechend

$$G \cdot l_1 = G_v \cdot l_2 - V \cdot s_1 \cdot l_2 + G_x \cdot l_2,$$

woraus folgt:

$$G_x = s_1 V = s_1 G_H.$$

Das Gleichgewicht der Waage kann demnach z. B. für $s_1 = 0,9$ auch dadurch erzielt werden, daß der Hauptreiter (G_H) auf die Kerbe 9 gesetzt wird. Allgemein kann das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit unmittelbar durch die Größe der benutzten Reiter und durch ihre Stellung (Kerbe) am Waagebalken abgelesen werden.

Als Schwimmkörper wird oft ein Körper nach Reimann verwendet. Das in ihm befindliche Quecksilber dient zugleich als Ther-

¹) Der Luftauftrieb des Gegengewichtes kann vernachlässigt werden.

mometerflüssigkeit. Bei Einstellung der Waage in destilliertem Wasser von 20°C ist 0,9982 abzulesen¹⁾.

Die Genauigkeit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit den handelsüblichen Mohr-Westphalschen Waagen beträgt einige Einheiten in der vierten Dezimale. Bessere Ergebnisse können erhalten werden, wie W. Block²⁾ im einzelnen ausführlich beschreibt, wenn die Gewichte der Reiter und die Richtigkeit der Kerbenteilung nachgeprüft und geeignete Korrekturen angebracht werden. Gleichfalls müssen bei größeren Ansprüchen an die Meßgenauigkeit wegen der Schwimmausdehnung Temperatur-, wegen der Benetzung des Platinfadens Kapillarkorrekturen vorgenommen werden.

Die Nicholsonsche Senkwaage (s. Abb. 15) zur Bestimmung der Dichte von festen Körpern besteht aus einem spindelförmigen Körper aus Glas oder Metall. An den beiden Enden befinden sich zwei Schalen zur Aufnahme der Gewichte bzw. des zu untersuchenden Körpers. Senkrechte Schwimmerlage der Waage in einer Flüssigkeit bekannter Dichte wird durch das im Innern des Schwimmers befindliche Quecksilber erreicht. Leichte Herstellbarkeit und gute Leistungsfähigkeit machen die Nicholsonsche Senkwaage zu einem recht brauchbaren Gerät für Dichtebestimmungen von festen Körpern.

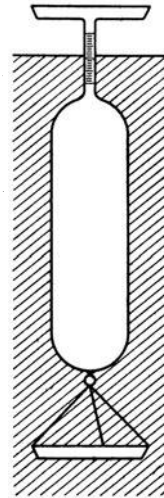


Abb. 15. Nicholsonsche Senkwaage

Die Ausführung der Messungen geschieht dergestalt, daß zunächst der Schwimmer (G_0 Eigengewicht des Schwimmers) durch Auflegen eines Gewichtes G bis zu einer bestimmten Marke am Hals in eine Flüssigkeit der Dichte ρ_0 eingetaucht wird (eingetauchtes Volumen V_0). Alsdann wird das Gewicht G durch den zu untersuchenden Körper vom Gewicht g ersetzt und der Senkkörper durch ein Zusatzgewicht G' wieder auf dieselbe Eintauchtiefe eingestellt. Schließlich wird der zu unter-

¹⁾ Über die „eichfähige“ Ausführung (s. Anm. 2, S. 61) hydrostatischer Waagen zur Bestimmung der Dichte auf 3 bzw. 4 Dezimalstellen siehe Meßgeräte für wissenschaftliche und technische Untersuchungen. Hydrostatische Waagen. Amtsblatt der P. T. R. vom 5. Juli 1939, 15. Reihe, Nr. 2, S. 33 ff.

²⁾ W. Block, Chem. Ztg. 1917, S. 641.

suchende Körper auf die untere Schale gebracht, zur Austarierung verbleiben oben die Gewichte G'' . Die Gleichgewichtsbedingungen für die drei Wägungen sind:

$$(31) \quad G_0 + G = V_0 \cdot \varrho_0,$$

$$(32) \quad G_0 + G' + g = V_0 \cdot \varrho_0,$$

$$(33) \quad G_0 + G'' + g = V_0 \cdot \varrho_0 + V \cdot \varrho_0.$$

Aus (31) und (32) folgt das Gewicht des Körpers zu:

$$(34) \quad g = G - G'.$$

Das Volumen des Körpers berechnet sich aus der Gleichung (33) unter Benutzung von (31) und (34) zu:

$$(35) \quad V = \frac{G'' - G'}{\varrho_0}.$$

Die Dichte des festen Körpers ist dann gegeben durch:

$$(36) \quad \varrho = \frac{(G - G') \cdot \varrho_0}{G'' - G'}.$$

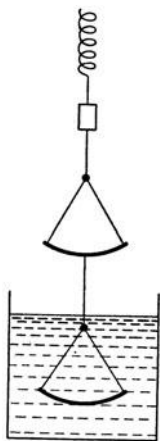


Abb. 16. Schematische Zeichnung der Jollyschen Federwaage

Für genaue Wägungen ist der Luftauftrieb des aus der Oberfläche herausragenden Teiles des Senkkörpers und der Gewichte zu berücksichtigen.

Die Jollysche Federwaage besteht aus zwei übereinander befindlichen Waagschalen, die an einer Feder hängen (s. Abb. 16). Unter Benutzung eines Gewichtssatzes kann die Dichte eines festen Körpers nach genau demselben Verfahren wie bei der Nicholson'schen Senkwaage bestimmt werden. Man hat stets eine Marke auf denselben Teilstrich einer Skala einzustellen. Die Federwaage kann aber auch ohne Gewichtssatz benutzt werden, wenn der Einfluß der Belastung auf die Feder bekannt ist. Für nicht zu hohe Belastungen ist die Verlängerung (h) der Feder dem angehängten Gewicht (G) proportional. Der Proportionalitätsfaktor (a) kann dann durch eine einmalige Belastung bestimmt werden ($h_x = a \cdot G_x$). Senkt sich die Waage durch Auflegen eines festen Körpers einheitlicher Zusammensetzung auf die obere Schale um h_1 , beim Auflegen auf die untere in der Flüssigkeit befindliche Schale um h_2 , so ist das Gewicht des Körpers in Luft h_1/a , in der Flüssigkeit h_2/a . Der Auftrieb in der Flüssigkeit beträgt $(h_1 - h_2)/a = V \cdot \varrho_f$.

Aus dem Gewicht und dem Volumen (V) des Körpers ergibt sich dann die Dichte zu:

$$(37) \quad \rho = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \cdot \rho_{fl.}$$

Die Dichte kann also unmittelbar aus den Höhen h_1 und h_2 , die auf 0,01 mm geschätzt werden können, und der bekannten Dichte der Eintauchflüssigkeit berechnet werden. Die Genauigkeit solcher Dichtebestimmungen beträgt einige Einheiten in der vierten Dezimale der Dichte. Eine Berücksichtigung des Luftauftriebes ist nicht erforderlich.

b) Gewichts- und Skalenaaräometer. Die in ihren Meßgrundlagen bereits auf S. 13 beschriebenen (Gewichts-) und Skalenaaräometer haben für die Technik, insbesondere für die chemische Industrie, eine große Bedeutung. Der meist eindeutige funktionelle Zusammenhang zwischen der Konzentration (c) eines Flüssigkeitsgemisches und seiner Dichte (ρ) ermöglicht es, allein aus der Eintauchtiefe eines Aräometers, also mit Hilfe einer denkbar einfachen Operation, die Konzentration eines Flüssigkeitsgemisches anzugeben. Auch zur Prüfung der Frage der Unveränderlichkeit einer im Fabrikationsprozeß anfallenden flüssigen Substanz ist die Dichtebestimmung, insbesondere die schon recht empfindliche Bestimmung mit Aräometern hervorragend geeignet (s. auch die in der Technik viel benutzten Dichteschreiber, z. B. die auf S. 59 abgebildeten). Die unvergleichlich große Wirtschaftlichkeit der Aräometer als Folge ihrer bequemen und zeitersparenden Handhabung ist mit ein Grund für ihre weite Verbreitung.

Noch vor einer Reihe von Jahren herrschte gerade auf dem Gebiet der Aräometrie infolge der verschiedensten, zum Teil willkürlichen Aräometerskalen ein derartiges Durcheinander — Angabe der „Grädigkeit“ irgendwelcher Flüssigkeitsgemische in mehreren von einander verschiedenen Baumé-Graden oder Graden nach Balling-Beck, Brix-Fischer, Stoppani¹⁾ —, so daß auf diesem Gebiet eine Verständigung der interessierten Industriekreise äußerst erschwert, wenn nicht sogar praktisch unmöglich gemacht wurde²⁾. Die Einführung einer sogenannten „rationalen Baumé-Skala“, definiert durch die Gleichung

$$(38) \quad s = \frac{144,30}{144,30 \pm n}$$

¹⁾ E. Berl u. G. Lunge, „Chemisch-technische Untersuchungsverfahren“, 8. Aufl., I, 511. Berlin, Jul. Springer, 1931.

²⁾ Siehe u. a. Z. f. angew. Chem. 40, 1596, 1927.

[s Dichte der gespindelten Flüssigkeit, n Grade der rationellen Baumé-Skala, Normal- und Bezugstemperatur 15°C ¹⁾, + Zeichen für Dichte > 1 , - Zeichen für Dichten < 1], die im Bestreben zu einer Vereinheitlichung der Aräometer von amtlicher Seite ²⁾ zur Eichung zugelassen wurde, erwies sich in der Folgezeit ebenfalls als ein Fehlschlag. Zu den bereits vorhandenen Aräometerskalen trat lediglich eine neue hinzu.

Die einzige wirklich vernünftige Skala für Aräometer ist die Dichteskala oder, da die Konzentration eines Flüssigkeitsgemisches in den meisten Fällen eine eindeutige Funktion der Dichte ist, eine Konzentrationsskala, etwa die in Gewichtsprozenten. Die Abschaffung aller bis dahin in der Industrie benutzten Aräometerskalen einschließlich der „rationellen“ Baumé-Skala und die Einführung einer Dichtespindel wurde erstmalig 1927 mit Nachdruck verlangt ³⁾. Diese damals geforderte, naturgemäß viel Zeit beanspruchende Umstellung ist heute, von einigen Einzelfällen abgesehen, als abgeschlossen zu betrachten. Die chemische Industrie arbeitet heute mit Aräometern nach Dichte, weshalb hier ein Eingehen auf die alten Skalen sich erübrigt. Nach einer im Druck befindlichen neuen Eichordnung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Auszug s. S. 62) werden nur noch Aräometer nach Dichte und nach Gewichtsprozenten amtlich als zulässig anerkannt.

In der Abb. 17 sind einige Aräometer der gebräuchlichsten Formen dargestellt. Der Übergang vom unteren Belastungskörper in den Tauchkörper sowie in den Stengel erfolgt allmählich, wie überhaupt jede Unrundung bei der Herstellung der Aräometer vermieden werden muß. Starke Einschnürungen sollten wegen der Gefahr des Anhaftens von Luftblasen fehlen. Der Stengel eines vorschriftmäßigen Aräometers ist symmetrisch zu seiner zylindrischen Hauptachse gestaltet, sein Radius bleibt über die ganze Länge der Skala konstant. Die Wandstärke des Stengelrohres muß um den ganzen Querschnitt herum gleichmäßig

¹⁾ Siehe z. B. Mitteilung aus dem thüringischen Landesamt für Maß und Gewicht in Ilmenau: Chem. Fabr. 1, 602, 1928.

²⁾ Kaiserliche Normal-Eichungskommission 1904, Eichordnung 1925.

³⁾ Eichordnung 1927; Dechema-Nachrichten: Z. f. angew. Chem. 40, 1350, 1596, 1927; O. Liesche, Chem. Fabr. 1, 67, 602, 613, 1928; Th. Wallis, ebenda 2, 135, 1929; s. auch W. Block, Chem. Ztg. 24. J., 37, 11, 1924.

sein, da sonst leicht ein schiefes Schwimmen der Spindel eintritt. Die Belastung der Aräometer erfolgt durch Quecksilber oder Schrot.

Die weiteren Eigenschaften, die an ein Aräometer gestellt werden müssen, ergeben sich am einfachsten und klarsten aus der Theorie der Aräometer, die deshalb hier kurz behandelt werden soll ¹⁾. Wird ein

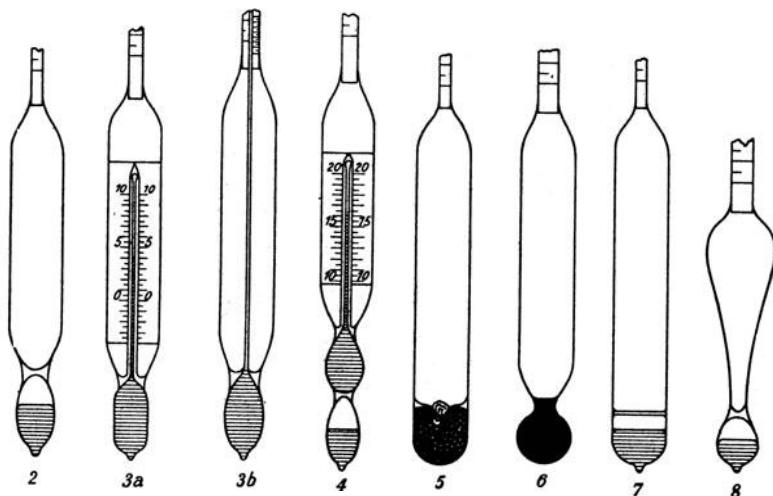


Abb. 17. Aräometer

Aräometer der Masse m und des Volumens V in eine Flüssigkeit der Dichte ρ getaucht, so gilt für den Gleichgewichtszustand, falls

V_0 das Volumen des Tauchkörpers bis zum untersten Teilstrich der Skala,

q der Querschnitt des Stengels,

l die Entfernung des untersten Teilstriches vom Flüssigkeitsspiegel,

ρ_L die Dichte der Luft,

V_W das Volumen des an dem Stengel hängenden „kapillaren Wulstes“ (s. Abb. 18)

bedeuten:

¹⁾ Eine ausführliche Darstellung der Theorie der Aräometer, sowie eine eingehende Behandlung aller aräometrischen Fragen geben J. Domke und E. Reimerdes im „Handbuch der Aräometrie“. Berlin, Jul. Springer, 1912.

Masse des Aräometers + Masse des kapillaren Wulstes = Masse der verdrängten Flüssigkeit + Masse der verdrängten Luft.

$$m + V_w \cdot \varrho = (V_0 + lq) \cdot \varrho + (V - V_0 - lq) \cdot \varrho_L + V_w \cdot \varrho_L.$$

Bezeichnen wir mit $m - V \cdot \varrho_L$ die „scheinbare Masse“ des Aräometers, so erhalten wir als Grundgleichung des Aräometers:

$$(39) \quad m - V \cdot \varrho_L + V_w (\varrho - \varrho_L) = (V_0 + lq) (\varrho - \varrho_L),$$

woraus sich alle aräometrischen Formeln ableiten lassen.

Umfaßt z. B. ein Aräometer einen Dichtebereich von ϱ_u (Dichte, die dem untersten Skalenstrich entspricht) bis ϱ_0 (Dichte, die dem obersten Skalenstrich entspricht), so kann mit Hilfe der Gleichung (39) die Intervallteilung der im Innern des Stengels anzubringenden Skala berechnet werden. Unter Vernachlässigung des nur für besondere Genauigkeit zu berücksichtigenden Gliedes $V_w (\varrho - \varrho_L)$ gelten nämlich, wenn unter L die Gesamtlänge der Skala berechnet werden. Unter Vernachlässigung des nur für besondere Genauigkeit zu berücksichtigenden Gliedes $V_w (\varrho - \varrho_L)$ gelten nämlich, wenn unter L die Gesamtlänge der Skala (s. Abb. 18), unter ϱ eine zwischen ϱ_u und ϱ_0 liegende Dichte und unter l die Entfernung des der Dichte ϱ entsprechenden Striches vom untersten Skalenstrich verstanden wird:

$$(40) \quad m - V \cdot \varrho_L = V_0 (\varrho_u - \varrho_L),$$

$$(40a) \quad m - V \cdot \varrho_L = (V_0 + lq) (\varrho - \varrho_L),$$

$$(40b) \quad m - V \cdot \varrho_L = (V_0 + Lq) (\varrho_0 - \varrho_L).$$

Einsetzen von (40) in (40a) und (40b) und Umformung ergibt:

$$V_0 (\varrho_u - \varrho) = lq (\varrho - \varrho_L),$$

$$V_0 (\varrho_u - \varrho_0) = Lq (\varrho_0 - \varrho_L).$$

Durch Division wird erhalten:

$$\frac{\varrho_u - \varrho}{\varrho_u - \varrho_0} = \frac{l}{L} \frac{\varrho - \varrho_L}{\varrho_0 - \varrho_L},$$

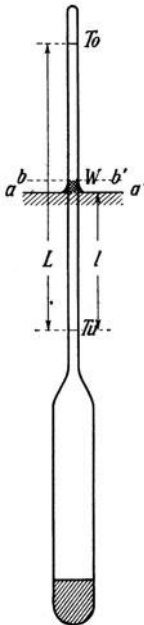


Abb. 18. Schematische Zeichnung eines Skalenaräometers. L : Gesamtlänge der Dichteskala, T_u : Unterster Teilstrich der Skala, T_0 : Oberster Teilstrich der Skala, l : Entfernung des untersten Teilstriches vom Flüssigkeitsspiegel, W : Der kapillare Flüssigkeitswulst, $a a'$: Ablesung am unteren Wulstrand, $b b'$: Ablesung am oberen Wulstrand

woraus für die Entfernung des der Dichte ϱ entsprechenden Teilstriches vom untersten Skalenstrich folgt:

$$l = L \frac{\varrho_0 - \varrho_L}{\varrho_u - \varrho_0} \cdot \frac{\varrho_u - \varrho}{\varrho - \varrho_L}.$$

Da bei einer gegebenen Skala $L \cdot \frac{\varrho_0 - \varrho_L}{\varrho_u - \varrho_0}$ eine Konstante ist, kann demnach die Intervallteilung nach folgender Formel berechnet werden:

$$(41) \quad l = C \frac{\varrho_u - \varrho}{\varrho - \varrho_L}.$$

Im Gegensatz zu den alten Aräometerskalen ist die Intervallteilung bei Aräometern nach Dichte nicht gleichmäßig. Doch ist dieser oft herangezogene Nachteil der Dichtespindel bei genügender Übung des Herstellers und Benutzers eines Aräometers unwesentlich. Mit zunehmender Dichte wird die Intervallteilung bei gleichbleibender Dichtedifferenz von Teilstrich zu Teilstrich immer kleiner.

Die Aräometer zeigen nur bei einer Normaltemperatur, die jeweils auf den Aräometern angegeben sein muß, die auf den Skalen angegebenen Dichten richtig an. Werden die Aräometer bei einer von der Normaltemperatur abweichenden Temperatur benutzt, so müssen wegen der Volumenausdehnung der Aräometer entsprechende Korrekturen angebracht werden. Ist t die Normaltemperatur der Spindel, t' die Beobachtungstemperatur, ϱ die tatsächliche Dichte der Flüssigkeit und ϱ' die auf dem Aräometer abgelesene Dichte, α der kubische Ausdehnungskoeffizient des Aräometerglases, so gilt wieder unter Vernachlässigung der Kapillarität:

$$(42) \quad m - V \cdot \varrho_L = (V_0 + lq) (1 + \alpha (t' - t)) (\varrho - \varrho_L).$$

Für die abgelesene Dichte ϱ' muß gelten:

$$(42a) \quad m - V \cdot \varrho_L = (V_0 + lq) (\varrho' - \varrho_L).$$

Division von (42) durch (42a) ergibt:

$$1 = (1 + \alpha (t' - t)) \frac{\varrho - \varrho_L}{\varrho' - \varrho_L},$$

und hieraus folgt für den Dichteunterschied ($\varrho - \varrho'$)

$$\varrho - \varrho' = -\alpha (t' - t) (\varrho - \varrho_L)$$

oder hinreichend genau:

$$\varrho - \varrho' = -\alpha (t' - t) \cdot \varrho'.$$

Die tatsächliche Dichte ϱ der Flüssigkeit wird also aus der am Aräometer abgelesenen Dichte ϱ' , dem Ausdehnungskoeffizienten α und der Temperaturdifferenz ($t' - t$) nach der Gleichung (43) erhalten:

$$(43) \quad \varrho = -\alpha (t' - t) \varrho' + \varrho'.$$

Eine oft nicht mehr zu vernachlässigende Rolle spielt in der Aräometrie der am Stengel eines schwimmenden Aräometers hängende „kapillare Flüssigkeitswulst“ (s. Abb. 18), der mit seinem ganzen Gewicht das Aräometer belastet. Je nach der Masse dieses Wulstes taucht ein und dasselbe Aräometer in Flüssigkeiten verschiedener kapillarer Eigenschaften, aber gleicher Dichte, verschieden tief ein. Zur Berechnung dieses Einflusses geht man von einer kapillaritätsfreien Flüssigkeit aus und fragt nach dem Unterschied in der Eintauchtiefe, der sich gegenüber einer kapillaritätsbegabten Flüssigkeit ergibt. Bezeichnet l' die Entfernung des Flüssigkeitsniveaus von dem untersten Teilstrich der Skala, so gilt für eine kapillaritätsfreie Flüssigkeit der Dichte ϱ

$$m - V \cdot \varrho_L = (V_0 + l' q) (\varrho - \varrho_L).$$

Taucht das gleiche Aräometer in eine kapillaritätsbegabte Flüssigkeit derselben Dichte und bedeutet l wieder die Entfernung des Flüssigkeitsniveaus vom untersten Teilstrich, so gilt entsprechend:

$$m - V \cdot \varrho_L + V_W (\varrho - \varrho_L) = (V_0 + l q) (\varrho - \varrho_L).$$

Aus beiden Gleichungen folgt durch Differenzbildung für die gesuchte Größe $l - l'$ der Ausdruck

$$l - l' = \frac{V_W}{q},$$

oder unter Einführung des Stengeldurchmessers d

$$l - l' = \frac{4 \cdot V_W}{d^2 \pi}.$$

Das Volumen des kapillaren Wulstes ist nun bei völliger Benetzung gegeben zu

$$V_W = \sigma \cdot d \cdot \pi / g \cdot \varrho,$$

wenn σ die Oberflächenspannung, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und g die Gravitationskonstante bedeuten¹⁾. Dann wird:

$$(44) \quad l - l' = \frac{4 \sigma}{d \cdot g \cdot \varrho}.$$

¹⁾ Ableitung s. Handb. d. Aräometrie von J. Domke u. R. Reimerdes, 1. c., S. 21; Müller-Pouillet, Bd. III, 1, S. 540, 11. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1926. Die Oberflächenspannung σ ist dabei in dyn/cm oder erg/cm² anzugeben.

Die „Kapillaritätsreduktion“ ($l - l'$) ist also proportional der Oberflächenspannung und — was an dieser Gleichung besonders interessiert — umgekehrt proportional dem Stengeldurchmesser. Mit abnehmendem Stengeldurchmesser wird also bei konstantem σ die Kapillaritätsreduktion immer größer, woraus folgt, daß es für den Stengeldurchmesser eine untere Grenze gibt, deren Unterschreitung für das praktische Arbeiten mit Aräometern nicht ratsam ist, ganz abgesehen von den schlechten mechanischen Eigenschaften (Zerbrechlichkeit usw.) zu dünner Stengel.

Für zwei Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung (σ_1 bzw. σ_2), aber derselben Dichte und derselben Temperatur, geht die Gleichung (44) über in (45):

$$(45) \quad l_1 - l_2 = \frac{4(\sigma_1 - \sigma_2)}{d \cdot g \cdot \varrho}.$$

Bei der Anfertigung eines Aräometers für einen bestimmten Meßbereich (ϱ_u bis ϱ_0) stehen dem Hersteller bezüglich der Wahl des Volumens, des Stengeldurchmessers und der Stengellänge (L) verschiedene Möglichkeiten offen. Die hier gültigen Gesetzmäßigkeiten, deren Kenntnis für eine Anfertigung im Laboratorium wertvoll ist, mögen hier unter Vernachlässigung der Kapillaritätsreduktion und des Luftauftriebes, die jederzeit selbst in Rechnung gesetzt werden können, kurz angegeben sein. Es gelten die Gleichungen

$$m = V_0 \cdot \varrho_u,$$

$$m = (V_0 + qL) \varrho_0 = \left(V_0 + \frac{d^2 \cdot \pi}{4} L \right) \cdot \varrho_0,$$

$$V_0 \cdot \varrho_u = \left(V_0 + \frac{d^2 \pi}{4} \cdot L \right) \cdot \varrho_0,$$

und hieraus können die Größen d , L und V berechnet werden.

$$(46) \quad d = \sqrt{\frac{4 V_0 (\varrho_u - \varrho_0)}{\pi \cdot L \cdot \varrho_0}},$$

$$(47) \quad L = \frac{4 V_0 (\varrho_u - \varrho_0)}{d^2 \cdot \pi \cdot \varrho_0},$$

$$(48) \quad V_0 = \frac{d^2 \cdot \pi \cdot L \cdot \varrho_0}{4 (\varrho_u - \varrho_0)}.$$

Zwei dieser drei Größen können beliebig gewählt werden, die dritte ist dann bestimmt.

Empfindliche Aräometer, die noch einige Einheiten in der vierten Dezimale zu messen gestatten, haben naturgemäß einen eng begrenzten Meßbereich. Damit ein größerer Meßbereich erfaßt werden kann, sind dann viele Spindeln erforderlich. So werden Aräometersätze geliefert, die bei einem Meßbereich von $\rho = 0,700$ bis $\rho = 1,840$ 19 Spindeln der Form 5 (Abb. 17) enthalten. Solche Aräometersätze, bei denen also von Spindel zu Spindel ein größerer Meßbereich anschließt, haben sich in wissenschaftlichen Laboratorien sehr bewährt. Dem Satz wird in den meisten Fällen eine sogenannte Suchspindel beigegeben. Das ist ein Aräometer, dessen Empfindlichkeit so gering gewählt wurde (Stengeldurchmesser 2 cm gegenüber 5 mm bei den Spindeln), daß der gesamte Meßbereich der 19 Spindeln erfaßt wird. Aus der Eintauchtiefe dieser Suchspindel kann mit Hilfe der angebrachten Skala sofort die ungefähre Dichte der Flüssigkeit und die Nummer der zu verwendenden Spindel angegeben werden.

Eingewisser Nachteil der empfindlichen Skalenaräometer ist zweifelsohne die große Zahl der zu verwendenden Spindeln, falls ein großer Meßbereich zu untersuchen ist. P. Fuchs¹⁾ versucht diesen Nachteil zu beseitigen, indem er bei konstantem Volumen die Masse der Aräometer verändert. Bei gleichbleibender Skala tritt hierdurch eine Änderung der Skalenwerte auf, welche aber einmal ermittelt, in einer dem Aräometer beigegebenen Zahlentafel abgelesen werden können. Die Spindel des von Fuchs benutzten Instrumentes hat zwei Belastungskammern: die eine derselben ist in der üblichen Weise mit Quecksilber beschwert; die zweite Kammer besteht aus einem oben zugeschmolzenen, unten mit sicher eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Rohr, welches die erste Belastungskammer durchsetzt und im untersten Teile mit derselben verbunden ist. Durch Öffnen des Schliffes und Einbringen justierter, mit Nummern versehener Taren kann man die Masse des Aräometers verändern, ohne das Volumen desselben zu vergrößern. Solche und ähnliche Aräometer haben sich bisher jedoch als wenig brauchbar erwiesen, da ihre technische Ausführung noch unvollkommen ist.

Eine besondere Art von Aräometern stellen die sogenannten Aräo-Pyknometer dar. Zwischen dem eigentlichen Belastungskörper des Aräometers und der Spindel befindet sich ein Hohlraum, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wird. Aus der Eintauch-

¹⁾ P. Fuchs, Z. f. angew. Chem. 11, 505, 1898.

tiefe des Aräometers in eine Flüssigkeit bekannter Dichte (z. B. einer Alkohol-Wasser-Mischung) kann das Gesamtgewicht des Aräometers und damit die Dichte der im Hohlraum befindlichen Flüssigkeit berechnet werden (Eichhorn, D. R. P. Nr. 49683). Ein ähnliches Aräometer mit großem Meßbereich beschreibt H. Rebenstorff¹⁾. Mit solchen Aräometern können auch die Dichten von Flüssigkeiten bestimmt werden, die nur in verhältnismäßig geringer Menge vorliegen.

Zwei in der Industrie eingeführte Dichteschreiber zur laufenden Dichtemessung von strömenden Flüssigkeiten zeigen die Abb. 19 und 20.

Der in Abb. 19 gezeichnete Schwimmkörper hat einen Meßhals (Stengel)

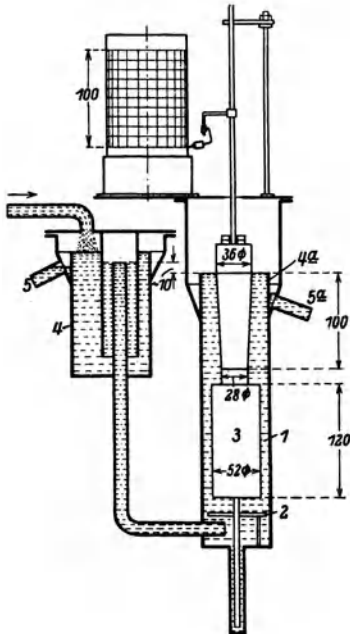


Abb. 19. I.-G.-Flüssigkeitsdichteschreiber

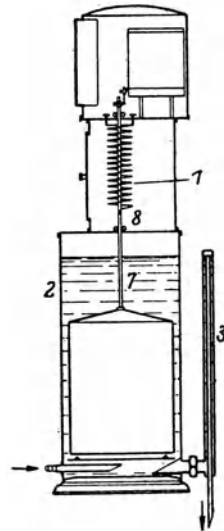


Abb. 20. Dichteschreiber mit Spiralfedereinstellung (Hydro)

von hyperbolischem Profil, welches so berechnet ist, daß die aufgezeichneten Diagrammhöhen den Dichten der Flüssigkeiten proportional sind.

Bei dem Dichteschreiber der Abb. 20 dient die Spiralfeder (1) als Meßwerk. Dem auf den Schwimmer wirkenden Auftrieb wird jeweils durch den nach unten gerichteten Druck der Feder das Gleichgewicht

¹⁾ H. Rebenstorff, Chem. Ztg. 28, 889, 1904.

gehalten. Jedem Dichtewert ist somit eine bestimmte Federspannung zugeordnet. Die Höhe des Stiftes auf der Trommel ist somit eine eindeutige Funktion der Dichte der in 7 befindlichen Flüssigkeit. Durch den Heber 3 wird der Behälter 7 selbsttätig entleert, sobald durch den Zufluß in 7 der Flüssigkeitsspiegel die Höhe des Hebers erreicht.

Einige weitere Verfahren zur Bestimmung der Dichte von flüssigen und festen Stoffen mit völlig untergetauchten spindelförmigen Glaskörpern werden auf S. 68 angegeben.

Ausführung der Messungen: Sowohl bei der Eichung als auch bei der Ausführung von Dichtemessungen ist auf möglichst große Sauberkeit der Aräometer zu achten. Verunreinigungen (insbesondere Fettspuren) sind mitunter in der Flüssigkeitsoberfläche der zu spindelnden Flüssigkeit besonders gut löslich und geben dann Anlaß zu erheblichen Änderungen der Oberflächenspannungen, sie können außerdem die Benetzbarkeit der Aräometer und damit die Ausbildung des kapillaren Wulstes derart beeinflussen, daß nicht unerhebliche Fehler entstehen können. Die Aräometer müssen vor dem Eintauchen trocken sein und vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden. Die Ablesung erfolgt bei durchsichtigen Flüssigkeiten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels (bei $a a'$ in der Abb. 18), nur bei undurchsichtigen Flüssigkeiten wird oberhalb des in der Abb. 18 schraffiert gezeichneten kapillaren Wulstes bei $b b'$ abgelesen. Die Ablesung hat bei der Eichung und der Ausführung der Messungen in der gleichen Weise zu geschehen. Bei den handelsüblichen Aräometern ist stets bei $a a'$ abzulesen, falls auf dem Aräometer nicht ausdrücklich vermerkt ist, daß am oberen Wulst-rande abgelesen werden soll (Eichordnung). Bei der Verwendung verschiedener Flüssigkeiten bei der Eichung und im späteren Gebrauch können infolge der verschiedenen Benetzbarkeit und Oberflächenspannung der verschiedenen Flüssigkeiten (s. Gleichung 45, S. 57) Fehler entstehen. Aus diesem Grunde sollten zur Eichung und zur Messung nach Möglichkeit dieselben Flüssigkeiten verwendet werden. Findet die Eichung nicht in der Gebrauchsflüssigkeit statt, so müssen die Angaben des zu eichenden Instrumentes gegebenenfalls auf die Gebrauchsflüssigkeit umgerechnet werden¹⁾. Man kann sich von den verschie-

¹⁾ Siehe hierzu die von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatwesen kürzlich herausgebrachten Normblätter DIN 12790 Spindeln, Erläuterungen, DIN 12791 Laboratoriumsspindeln, DIN 12792 Betriebs-spindeln, DIN 12793 Suchspindeln, die zu beziehen sind durch: Beuth-Vertrieb G. m. b. H., Berlin SW 68, Dresdener Straße 97.

denen kapillaren Einflüssen jedoch weitgehend unabhängig machen, wenn man durch Zusätze oberflächenaktiver Stoffe ¹⁾ (z. B. für wässrige Lösungen durch Zugabe geringer Mengen sulfonierter höherer Alkohole) immer die gleichen Bedingungen für die Ausbildung des kapillaren Wulstes schafft.

Die Eichung der in einer Eichsubstanz mit bekannter Dichte schwimmenden Aräometer mit einer im Stengel bereits auf Grund der bekannten Abmessungen sowie des Gesamtgewichtes des Aräometers gezeichneten Skala erfolgt in der Weise, daß der endgültige Anschluß an die Skala durch Zugabe letzter Beschwerungsmittel in Form gut zerteilbarer Materialien (z. B. Watte, Schrotkörnchen) durch den noch oben offenen Stengel erreicht wird. Zum Schluß wird der Stengel ohne Glasverluste gut zugeschmolzen. Als Eichflüssigkeit dienen in der Praxis hauptsächlich Mineralöle, Wasser-Alkohol-Mischungen, Sulfosprit (eine Mischung chemisch reiner Schwefelsäure mit Alkohol von 80 Gewichtsprozenten) und für Dichten $> 1,84$ eine Auflösung von Mercurinitrat in einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht $1,2^2$).

Da sowohl bei der Eichung als auch bei der Ausführung der Messungen der jeweils aus der Flüssigkeit herausragende Stengel sich in Luft befindet, ist eine Berücksichtigung des Luftauftriebes nicht notwendig. Das von dem Stengel eingenommene Volumen ist stets so klein, daß selbst für den ungünstigsten Fall, daß der Stengel bei einer Messung fast ganz aus der Flüssigkeit herausragt, die Unterschiede im Luftauftrieb infolge von Druck- und Temperaturänderungen so gering sind, daß die dadurch bedingten Fehler kleiner als die Ablesefehler sind.

Die auf dem Gebiete der Aräometrie heute in Deutschland geltenden wichtigsten Bestimmungen sollen hier wegen ihrer großen technischen Bedeutung kurz wiedergegeben werden.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185, 1895; C. H. M. Roberts, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **10**, 518, 1938.

²⁾ Sobald eine auf Erwerb gerichtete Tätigkeit vorliegt, dürfen nach dem Maß- und Gewichtsgesetz vom 13. 12. 1935 nur solche Gegenstände als „geeicht“ bezeichnet werden, die von der Eichbehörde geprüft und gestempelt worden sind.

Auszug aus dem Entwurf der neuen Eichordnung über Aräometer¹⁾.

(Bearbeitet von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abt. I für Maß und Gewicht).

Zulässig sind nur Aräometer, die angeben: a) die Dichte einer Flüssigkeit, b) den Gewichtsprozentgehalt einer Flüssigkeit an gelöster Substanz (definiert durch das Hundertfache des Verhältnisses Masse der gelösten Substanz/Masse der Lösung). Zulässig sind Aräometer ohne und mit Thermometer, diese aber nur für Temperaturen bis 70°.

Zulässig ist für den Körper und Stengel des Aräometers nur Glas, das praktisch spannungsfrei ist und mindestens eine der dritten hydrolytischen Klasse entsprechende Widerstandsfähigkeit (Wasserfestigkeit) hat, und zwar für den Stengel nur farbloses Glas. Aräometer mit Thermometer müssen aus einem zugelassenen Glase geringer thermischer Nachwirkung hergestellt sein.

Zulässig sind für die Skala nur Papier, Milchglas und geeignete Kunststoffe, für die Beschwerung Quecksilber und Schrot, für das Bindemittel Wachs und Lack.

Die Glasflächen müssen einen gleichmäßigen, zur Achse-symmetrischen Verlauf haben. Körper und Stengel dürfen kreisförmigen oder flachen (elliptischen) Querschnitt haben, der Stengeldurchmesser, bei flachem Querschnitt das Mittel aus dem großen und kleinen Durchmesser, muß mindestens 3 mm betragen. Bei flachem Stengel muß der kleine Durchmesser $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ des großen Durchmessers, jedoch mindestens 2,4 mm betragen. Die Durchmesser müssen im ganzen Verlaufe des Stengels gleich sein.

Die Aräometer müssen senkrecht schwimmen, wenn sie bis zum untersten Teilstrich in die Flüssigkeit eintauchen.

Die Skalen müssen dauerhaft befestigt sein. Die Teilstriche müssen in Ebenen liegen, die zur Achse des Aräometers senkrecht stehen.

Der oberste Teilstrich muß mindestens 5 mm von der Stelle, wo eine Änderung des Rohrquerschnitts beginnt, und mindestens 20 mm von der Stengelkuppe entfernt sein. Der unterste Teilstrich muß mindestens 3 mm über der Stelle liegen, an welcher der Stengel in den Glaskörper überzugehen beginnt.

Die Aräometerskala darf bei a) Dichte-Aräometern nur in 0,01, 0,005, 0,002, 0,001, 0,0005, 0,0002 oder 0,0001 der Dichteinheit, b) Prozent-Aräometern nur in 1, 0,5, 0,2, 0,1 oder 0,05 % eingeteilt sein.

Der Abstand benachbarter Teilstriche der Aräometerskala muß mindestens 1 mm betragen, wenn nicht anders bestimmt wird. Die Einteilung muß einheitlich ausgeführt sein. Aus der Art der Ausführung dürfen sich keine im Verhältnis zur Fehlergrenze erheblichen Unsicherheiten für die Messung ergeben. Die Bezifferung der Skalen muß eindeutig, übersichtlich und klar sein.

¹⁾ Eichordnung, §§ 831 bis 850 (1941), XII. Meßgeräte für wissenschaftliche und technische Untersuchungen (im Druck befindlich).

Die für die Einstellung eines Aräometers erforderliche Beschwerung muß durch Quecksilber oder Schrot erfolgen. Zur letzten Ausgleichung dürfen auch andere Beschwerungsmittel benutzt werden.

Quecksilber muß in einem besonderen Gefäß eingeschmolzen sein. Schrot muß entweder ein besonderes Gefäß möglichst ausfüllen oder im Körper des Aräometers mit einem nicht unter 70° schmelzbaren Bindemittel festgelegt sein. Die zur letzten Ausgleichung dienenden Beschwerungsmittel müssen mit einem nicht unter 70° schmelzenden Bindemittel auf der Innenseite der Skala dauerhaft angebracht sein.

Einschnürungen an den Aräometern dürfen nicht so stark sein, daß sie der Reinigung hinderlich werden können.

Aräometer nach Dichte

Zulässig sind nur Aräometer, die bei der Temperatur 15° oder 20° die Dichte angeben¹⁾, und zwar für

	innerhalb des Dichtebereichs
a) Schwefelsäure	1,00 bis 1,85
b) Salpetersäure	1,00 „ 1,52
c) Salzsäure	1,00 „ 1,20
d) Natronlauge und Kalilauge	1,00 „ 1,53
e) Chlormagnesiumlauge	1,00 „ 1,35
f) Glycerin	1,00 „ 1,26
g) Kochsalzlösung	1,00 „ 1,21
h) Ammoniak	0,88 „ 1,00
i) Seewasser	1,00 „ 1,04
k) Milch und Buttermilch (nur für Ablesung am oberen Wulstrande).....	1,01 „ 1,04
l) Mineralöle (gegebenenfalls für Ablesung am oberen Wulstrande)	0,61 „ 1,10
m) Branntwein	0,78 „ 1,00
n) Äther	0,70 „ 0,76
o) Farb- und Gerbstoffauszüge (nur für Ablesung am oberen Wulstrande)	1,00 „ 1,27
p) Bierwürze und Bier (nur für Ablesung am oberen Wulstrande)	1,00 „ 1,10
q) Austauschstoffe nach Maßgabe der Eichanweisung	— „ —

Der Abstand benachbarter Teilstriche der Aräometerskala muß im Mittel mindestens 1 mm betragen; er darf nirgends kleiner als 0,9 mm sein.

¹⁾ Vorläufig sind Dichtearäometer noch bei 15° C allgemein zugelassen worden. Soweit es gerechtfertigt ist, wird in Deutschland angestrebt, 20° C als Justiertemperatur für die Aräometer vorzuschreiben, genau so wie das bereits für Meßkolben, Meßgläser, Pipetten, Buretten, Pyknometer und hydrostatischen Waagen erfolgt ist.

Bei Aräometern für Bierwürze und Bier muß der Abstand jedoch mindestens 1,5 mm betragen.

Die Aufschrift der Aräometerskala muß auf die Justierung nach Dichte hinweisen.

Alkoholometer

Zulässig sind nur Aräometer, die bei der Temperatur 15° den Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten, einschließlich des vergällten Branntweins, in Gewichtsprozenten angeben. Die Länge eines ganzen Prozentes auf der Alkoholometerskala muß oberhalb 10 % bei Teilung in

1 %	mindestens	2 mm
0,5 %	„	3 „
0,2 %	„	5 „
0,1 %	„	8 „

betragen, soweit nicht anders bestimmt ist.

Unterhalb 10 % muß die Länge eines ganzen Prozentes bei Teilung in 1 % mindestens 4 mm, 0,5 % mindestens 8 mm betragen.

Kleinere Prozentlängen und feinere Einteilungen sind zulässig, wenn auf einer Skala oder auf einem im Aräometer befindlichen Papierstreifen darauf hingewiesen ist; daß geringe Verunreinigungen der Oberfläche niedrigprozentiger Alkoholmischungen eine starke Fehlerquelle bilden können.

Die Länge eines ganzen Prozentes darf jedoch bei einem Skalenumfang von 100 %, geteilt in 1 % auf 1 mm, und bei einem Umfang von mehr als 50 %, der nicht unter 10 % beginnt und in 0,5 % geteilt ist, auf 2 mm herabgehen.

Sacharimeter

Zulässig sind nur Aräometer, die in reinen Zuckerlösungen und solche, die in Bierwürze bei der Temperatur 20° oder einer höheren Temperatur den Gehalt an reinem Zucker in Gewichtsprozenten angeben.

Die Länge eines ganzen Prozentes auf der Sacharimeterskala muß bei der Einteilung in

1 %	mindestens	2 mm
0,5 %	„	3 „
0,2 %	„	5 „
0,1 %	„	8 „

betragen.

Bezeichnungen

Die Aräometer müssen eine Aufschrift tragen, die das Gerät und seine Gebrauchsweise eindeutig kennzeichnet:

- Die Angabe der Gebrauchsflüssigkeit ist dann erforderlich, wenn sie nicht schon aus dem Namen des Gerätes eindeutig hervorgeht.
- Bei den Aräometern nach Dichte muß die Aufschrift das Wort „Dichte“ enthalten, z. B. „Aräometer nach Dichte für Schwefelsäure“ oder dgl.
- Die Temperatur, bei der das Gerät richtig anzeigen soll, muß angegeben sein.

- d) Die für undurchsichtige Flüssigkeiten bestimmten Aräometer müssen die Aufschrift tragen „Ablesung am oberen Wulstrand“ oder „Ablesung oben“.

Auf dem Stengel ist unmittelbar über dem obersten und dem untersten Teilstrich der Aräometerskala je ein Strich aufzuätzen.

Fehlergrenzen

Die Fehlergrenzen der Aräometer betragen a) bei den Dichte-Aräometern einen kleinsten Teilabschnitt, b) bei den Prozent-Aräometern mit Einteilung in

1 %	bei einem Skalenumfang von 100 % ..	0,8 %
	bei weniger als 100 %	0,4 %
in 0,5 %	0,25 %
„ 0,2 %	0,15 %
„ 0,1 %	0,1 %

An Stelle einer Prüfung auf Innehaltung der obigen Fehlergrenzen kann auf Antrag bei bestimmten Aräometern (s. § 834, Nr. 7, Abs. 3 der Eichordnung) eine Prüfung auf Innehaltung engerer Fehlergrenzen treten. Die Fehlergrenzen betragen für das Aräometer die Hälfte des kleinsten Teilabschnittes, jedoch bei Dichte-Aräometern mindestens 0,0001 der Dichteinheit, bei Prozent-Aräometern 0,05 %.

c) Präzisionsbestimmungen der Dichte mit Hilfe genauer hydrostatischer Wägungen. Gegenüber den pyknometrischen Verfahren zur Bestimmung der Dichte haben die Auftriebsverfahren den Vorteil, daß die bei der Wägung anzubringenden Korrekturen im allgemeinen wesentlich kleiner sind. Das von den Gewichten noch eingenommene Volumen kann meist ohne wesentliche Schwierigkeiten mit hinreichender Genauigkeit berücksichtigt werden. Während bei dem pyknometrischen Verfahren zur Erreichung einer Meßgenauigkeit von einigen Einheiten in der 5. Dezimale der Dichte die äußere Glasoberfläche des Pyknometers mindestens eine auf etwa $\frac{1}{100}$ mg pro Quadratzentimeter konstante Beschaffenheit haben muß, wird eine derartige Beschaffenheit, die doch nur schwer zu verwirklichen ist, bei den Auftriebsverfahren nicht unbedingt verlangt. Die größte Fehlerquelle der bisher beschriebenen Auftriebsverfahren ist, wie schon des öfteren betont, durch die durch kleinste Verunreinigungen hervorgerufenen Änderungen des Benetzungszustandes der aus den Flüssigkeiten herausragenden Teile der eingetauchten Körper gegeben. Bei genauen hydrostatischen Wägungen wird diese Unsicherheit dadurch verringert, daß die Tauchkörper an Drähten mit möglichst kleinem Durchmesser hängen. Da der absolute Betrag der an solchen dünnen Drähten befindlichen Flüssig-

keitsmenge nur gering ist, kann erwartet werden, daß auch die Änderungen infolge ungleichmäßiger Benetzung etwa im gleichen Verhältnis herabgesetzt werden. Immerhin trägt ein Platindraht von $\frac{1}{20}$ mm Durchmesser, der vollkommen benetzt ist, etwa 1 mg Wasser, mehrere Zehntel mg können durch schlechte Benetzung fehlen. F. Kohlrausch und W. Hallwachs¹⁾ benutzten bei ihren genauen Dichtemessungen an wässrigen Lösungen nach dem einfachen Auftriebsverfahren nach anfänglichen Versuchen mit Platindrähten feine glatte Kokonfäden, die sie als besonders brauchbar angeben. Andere Autoren benutzen recht dünne, gesäuberte und gut entfettete glatte oder mit Platinmohr überzogene Platindrähte. Bei letzteren ist vor Benutzung der Drähte, die bis zur Messung in den Lösungsmitteln aufbewahrt werden können, eine mikroskopische Beobachtung ihrer Oberfläche angebracht. Nur die besten Drähte mit gleichmäßigem Überzug und gleicher Korngröße benetzen in gleicher Weise. Welcher Aufhängedraht für eine vorliegende Aufgabe am günstigsten ist, muß von Fall zu Fall untersucht werden.

Die genauesten Dichtebestimmungen fester Körper werden mit Hilfe sorgfältig ausgeführter hydrostatischer Wägungen gewonnen. Die wichtigste Voraussetzung für die Bestimmung genauester Dichten von festen Körpern ist hier in noch höherem Maße als bei den pyknometrischen Verfahren die einwandfreie Beschaffenheit der zu untersuchenden Objekte. Einschlüsse von Fremdkörpern (Gasen, Mutterlauge, Verunreinigungen) bedingen Abweichungen von der wirklichen Dichte des Objektes, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode liegen. Die Bestimmung der Dichte geschieht durch Wägung in Luft und in einer Flüssigkeit von bekannter Dichte. Grobe Materialstücke können unmittelbar an einem Platindraht befestigt werden, kleine Brocken oder pulverförmige Substanzen werden in einen an einem Platindraht hängenden (Platin-)Tiegel gebracht. Vor der Wägung der festen Körper in der Flüssigkeit wird die Waage am zweckmäßigsten erst austariert, nachdem der Platindraht bzw. Platindraht und Tiegel so tief in die Flüssigkeit tauchen, wie das bei der anschließenden Wägung auch zu erwarten ist. Hierdurch werden am sichersten die Kapillarfehler eliminiert. Die Entfernung der an den festen Stoffen haftenden Luftbläschen ist unbedingt erforderlich. Man verfährt dabei

¹⁾ F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14, 1894; **56**, 185, 1895.

ebenso wie bereits auf S. 46 bei der Beschreibung der pyknometrischen Dichtebestimmung von festen Körpern ausgeführt wurde. Das Volumen fester Körper kann bei einiger Sorgfalt nach diesem Verfahren bis auf etwa $0,0001 \text{ cm}^3$ bestimmt werden.

Die von Kohlrausch und Hallwachs entwickelte Methode zur Bestimmung recht genauer Dichten von Flüssigkeiten ist in der Folgezeit viel angewandt worden. In neuerer Zeit gibt G. Schulz¹⁾ eine in der Abb. 21 gezeichnete sehr saubere Ausführungsform an, die auch für genaue Dichtemessungen organischer Lösungen geeignet ist. Der Ansatzstutzen *A* dient zum Einbringen der Substanzen in die

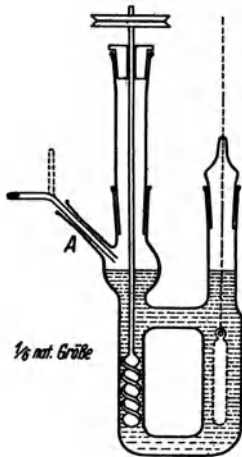


Abb. 21. Eine einfache Meßvorrichtung für genaue Dichtebestimmungen nach dem Auftriebsverfahren

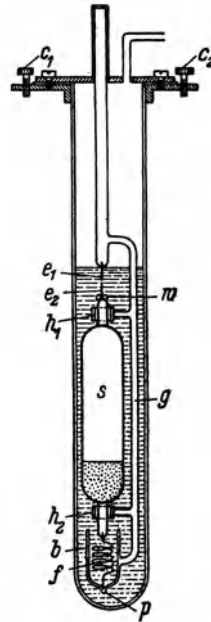


Abb. 22. Apparat nach Moser
S = Schwimmer, Inhalt 30 cm^3 . Gesamte benötigte Flüssigkeitsmenge 140 cm^3 . *f* = Platin-Iridium-Feder. *p* = Befestigungspunkt. *g*, *h*₁, *h*₂ = Haltevorrichtung aus Glas (zugleich Arretierung). *e*₁, *e*₂ = Platinspitzen. *w* = Platingewichte. *c*₁, *c*₂ = Stellschrauben. *b* = Becherglas, Inhalt 4 cm^3

Lösung. A. Ångström und W. Pettersson²⁾ benutzen ein Auftriebsverfahren zur Bestimmung der Dichte, bei welchem der Schwimm-

¹⁾ G. Schulz, Z. f. phys. Chem. (B) **40**, 151, 1938.

²⁾ A. Ångström u. H. Pettersson, Z. f. Instrkde. **37**, 177, 1917.

körper vollständig eintaucht und ein Herausragen eines Drahtes dadurch umgangen wird, daß am unteren Ende des Schwimmkörpers eine feingliedrige vergoldete Kette hängt, die je nach der Dichte der Flüssigkeit mehr oder weniger angehoben wird. Aus der Zahl der angehobenen Kettenglieder kann die Dichte berechnet werden. Ein von H. Moser ¹⁾ durchkonstruierter Apparat zur Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser (siehe Abb. 22), beruht auf dem gleichen Prinzip. An Stelle der Kette tritt am unteren Ende des Schwimmers eine Feder (f), deren Empfindlichkeit zu 1 mm pro mg Belastung angegeben wird. Die Einzelheiten der Apparatur sind aus der Abbildung zu entnehmen. Die Platin-Iridium-Feder (f) ist in der tiefsten Lage des Schwimmers mit einer Zugkraft von 5 bis 10 mg gespannt, so daß sich der Schwimmer stets senkrecht über dem Befestigungspunkt (p) der Feder einstellt. Durch die Stell-schrauben c_1 c_2 lassen sich die beiden Platinspitzen übereinander bringen. Der Glasbecher b , der dauernd gefüllt bleibt, verhindert, daß die Feder beim Herausnehmen der an dem Glasstab g befestigten Apparatur aus der Flüssigkeit beim Durchtritt durch deren Oberfläche verbogen wird. Der Schwimmer wird annähernd durch Platingewichte w austariert. Die Dichtemessung erfolgt nach Temperierung durch Beobachtung des Spitzenabstandes zwischen e_1 und e_2 . Dichteänderungen können mit der angegebenen Apparatur mit einer Genauigkeit von $6 \cdot 10^{-7}$ gemessen werden.

Zur Bestimmung der Dichte von wässrigen Elektrolytlösungen wurde von W. Prang ²⁾ die Auftriebsmethode zu einer empfindlichen Differenzmethode entwickelt. Später wurde dieses Verfahren von H. Harms ³⁾ zur quantitativen Prüfung der Frage der bevorzugten Adsorption von Molekülen mit polaren Gruppen an glatten Metalloberflächen auch zur Bestimmung der Dichten von organischen hochverdünnten Flüssigkeitsgemischen herangezogen. Den Gesamtaufbau der Apparatur bzw. die zur Messung benutzten Standzylinder und Schwimmer zeigen die Abb. 23 und 24. Die erforderliche Erschütterungsfreiheit der Apparatur wurde durch Zementsockel (Zs), Eisenfilzplatte (E) und massiv gemauertem Block (B) erreicht. Die Schwankungen der Thermostatentemperatur wurden durch geeignete Maß-

¹⁾ H. Moser, Phys. Z. **35**, 682, 1934.

²⁾ W. Prang, Ann. Phys. V, **31**, 681, 1938.

³⁾ H. Harms, Z. f. phys. Chem. (B) **46**, 82, 1940.

nahmen unter Verwendung eines empfindlichen Kontaktthermometers möglichst niedrig gehalten. Sie wurden mit einem Beckmann-Ulthermometer zu $\frac{1}{1000}^{\circ}\text{C}$ gemessen. Zur Bestimmung der Temperaturdifferenzen der Meßflüssigkeiten in den beiden Standzylindern dienten Kupfer - Konstantan - Thermoelemente (Th). Die sechs Lötstellen des Thermoelements waren nahe am Rande eines zylindrischen Aluminiumblocks elektrisch gut

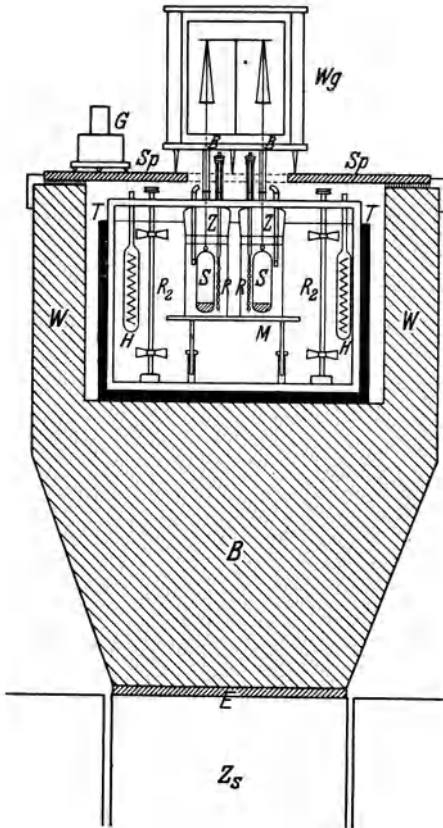


Abb. 23. Apparatur zur Bestimmung von Präzisionsdichten nach dem Differentialauftriebsverfahren

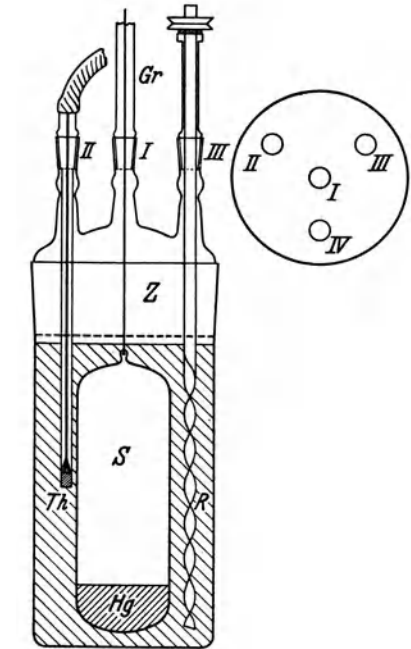


Abb. 24. Standzylinder und Schwimmer

isoliert in 1 mm Bohrungen eingeführt. Der auftretende Thermostrom wurde mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer (G) gemessen. Temperaturdifferenzen von einigen $\frac{1}{10000}^{\circ}$ konnten so festgestellt werden. Konstruktion und Größenverhältnisse der Standzylinder (Z) und der Schwimmer (S) sind aus der Abb. 24 zu entnehmen. Die Stand-

zylinder wurden mit 1 Liter Flüssigkeit beschickt, das Volumen der Schwimmer betrug 300 cm^3 .

Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische durch Verdampfung wurden, soweit irgend möglich, durch Verwendung der Schriffe I bis IV vermieden. Auf den für die Durchführung der Aufhängevorrichtung offenen Schliff I wurde ein 15 cm langes Glasrohr (*Gr*) gesetzt, das durch die zwei Bohrungen (*B*) der Grundplatte der Waage unmittelbar in die allseitig verschlossene Waage führte. Gleichzeitig dient dieses Rohr zum Schutz der Aufhängevorrichtung gegen Luftströmungen. Die Standzylinder stehen auf einem fest im Thermostaten eingebauten Messingtisch (*M*). Drei bewegliche Klemmen halten die Standzylinder gegen ihren oft erheblichen Auftrieb in Wasser und gewähren ihre reproduzierbare Justierung. Die Dämpfung der Waage wurde durch Austausch der üblichen Waagschalen mit Waagschalen einer Mikrowaage herabgesetzt. Die Aufhängevorrichtung bestand aus einem verchromten S-Haken, einer silbernen feingliedrigen Kette (zur Einstellung der Schwimmerhöhe), der Mikrowaagschale, zwei vergoldeten, ineinandergehakten Stahldrähten mit Öse und einem mit Platinmohr gleichmäßig überzogenem Platinhaardraht (0,05 mm).

Die Messung erfolgte durch Beobachtung der Gleichgewichtslage der Waage, und zwar wurde diese aus sieben mittleren Schwingungen von 14 bis 16 beobachtbaren Schwingungen bestimmt. Bezeichnet V_1 und G_1 das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 1, V_2 und G_2 das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 2, so gilt bei der Differenzwägung der Schwimmer im Gleichgewicht, wenn ϱ_0 die Dichte des in beiden Standzylindern befindlichen reinen Lösungsmittels bedeutet und die Herstellung des Gleichgewichtes durch Auflegen eines Gewichtes G_x auf die Seite des zweiten Schwimmers erzielt wurde:

$$G_1 - \varrho_0 V_1 = G_2 - \varrho_0 V_2 + G_x.$$

Befindet sich in dem einen der beiden Standzylinder statt des reinen Lösungsmittels das Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte ϱ zu ermitteln ist, so gilt, wenn das Gleichgewicht der Waage durch Auflegen eines Gewichtes G_y (statt G_x) hergestellt werden konnte:

$$G_1 - \varrho V_1 = G_2 - \varrho_0 V_2 + G_y.$$

Durch Differenzbildung erhält man für die Dichtedifferenz des Flüssigkeitsgemisches gegenüber dem reinen Lösungsmittel:

$$(49) \quad \varrho - \varrho_0 = \frac{G_x - G_y}{V_1}.$$

Die Anwendung des Differentialverfahrens auf die an sich schon recht empfindliche Auftriebsmethode ergibt eine hohe Meßgenauigkeit. Die symmetrische Anordnung der Apparatur und die weitgehend gleichen Bedingungen auf beiden Seiten der Waage verkleinern die Meßfehler erheblich, insbesondere geht nicht mehr der Benetzungszustand des Platindrahtes als Fehler ein, sondern nur noch der bei völlig gleicher Behandlung möglicherweise noch auftretende Unterschied in dem Benetzungszustand der beiden Platindrähte. Bezüglich der Berücksichtigung der noch verbleibenden Luftauftriebe und der zu fordernden Temperaturkonstanz gilt grundsätzlich dasselbe wie bei dem pyknometrischen Differentialverfahren (s. S. 43), doch ist hinsichtlich der Temperaturkonstanz zu bedenken, daß hier entsprechend der höheren Meßgenauigkeit eine höhere Temperaturkonstanz zu fordern ist. Die nach diesem Verfahren bisher erreichte Genauigkeit beträgt ± 4 Einheiten in der achten Dezimale der Dichte (W. Prang, l. c.).

Die schwer abzuschätzenden Fehler, die bei der Bestimmung der Dichte nach der Kohlrausch-Hallwachsschen Methode durch den veränderlichen Benetzungszustand der Aufhängedrähte auftreten, führten frühzeitig dazu, das Auftriebsverfahren nach anderer Richtung weiter zu entwickeln. Eingeleitet wurde diese Entwicklung durch die Arbeiten von Pisati und Reggiani¹⁾, und unabhängig von diesen Forschern von Nansen²⁾. Sie bestimmen die Dichte einer Flüssigkeit durch Beobachtung des Schwebegleichgewichts eines in einer Flüssigkeit völlig untergetauchten gläsernen Schwimmkörpers. Von Pisati und Reggiani wurden zur Erreichung des Schwebegleichgewichts zwei Methoden angegeben. Bei der einen wurde ein Schwimmer mit bekannter Dichte (bekanntem Gewicht und Volumen) in eine wässrige Lösung hineingebracht und die Konzentration der Lösung durch Zugabe von destilliertem Wasser solange verändert, bis der Schwimmer frei schwebte. Bei der anderen wurde das Gleichgewicht des Schwimmers durch Auflegen von Platingewichten erhalten. Nansen arbeitete im wesentlichen nach der zweiten Methode, indem er das Gleichgewicht des Schwimmers näherungsweise durch Zugabe von Gewichten, endgültig jedoch durch kleine Änderungen der Temperatur erreichte. Nach derselben Methode arbeiteten später Warrington.³⁾

¹⁾ Pisati u. Reggiani, Rend. Real. Accad. dei Lincei (4) 7, 99, 1890.

²⁾ Nansen, „The Norwegian Polar Expedition“, Vol. III, pt. 10, p. 78.

³⁾ A. W. Warrington, Phil. Mag. (5) 48, 498, 1899; G. A. Schott, ebenda (5) 48, 506, 1899.

und T. W. Richards und J. W. Shipley¹⁾). Der erste benutzt spindel-förmige Schwimmkörper, die durch Überwerfen von kleinen ringförmigen Platingewichten über den Stengel annähernd zur Schwebelage gebracht werden. Dann wird die Temperatur der Flüssigkeit langsam geändert, bis das spezifische Gewicht des Schwimmers mit dem der Flüssigkeit übereinstimmt. Als Beschwerungsmaterial dient Quecksilber, welches, wenn es sich um die Bestimmung der Dichte von festen Stoffen handelt, teilweise durch den festen Stoff ersetzt wird. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung beträgt für Flüssigkeiten eine Einheit der sechsten Dezimale, für feste Stoffe eine Einheit der fünften Dezimale. Richards und Shipley setzen das Verfahren für die quantitative Analyse von Lösungen ein. Sie bestimmen die Temperatur, bei welcher eine unbekannte Lösung genau dieselbe Dichte erreicht wie ein gegebener vorher kalibrierter Schwimmer. Die genaue Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur geschieht durch ihre allmähliche Eingrenzung von oben und unten. Sie kann auf $\pm 0,0005^{\circ}\text{C}$ angegeben werden.

M. Randall und B. Longtin²⁾ geben diesem Verfahren eine Mikroform. Die sonst übliche Austarierung der Schwimmer mit Quecksilber ist hier jedoch nicht mehr möglich, weil das Zuschmelzen des Mikroschwimmers eine bereits mit dem Eigenvolumen des Schwimmers vergleichbare Volumenänderung bedingt, die jede vorherige Austarierung zunichte machen würde. Die Austarierung wird hier dadurch erreicht, daß eine an dem Schwimmer befindliche Kapillare abgeschmolzen wird und der verbleibende Glastropfen solange abgefeilt wird, bis das Schweben des Mikroschwimmers in der Standardflüssigkeit stattfindet.

A. Lamb und F. Lee³⁾ entwickeln das Verfahren des völlig untergetauchten schwebenden Schwimmkörpers zu großer Präzision. Ihr Grundgedanke ist, den Schwebezustand des Schwimmers wie bei den bisherigen Verfahren grob durch Auflegen von Gewichten, exakt aber durch die Wirkung eines fein regulierbaren elektromagnetischen Feldes auf einen im Schwimmer befindlichen Eisenkern zu er-

¹⁾ T. W. Richards u. J. W. Shipley, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 599, 1912; **36**, 1, 1914; T. W. Richards u. Harris, ebenda **38**, 1000, 1916. Weitere Verbesserungen der Methode Emeleus, James, King, Pearson, Purcell u. Briscoe, Journ. Chem. Soc. 1934, S. 1207.

²⁾ M. Randall u. B. Longtin, Ind. and Eng. Chem. (Anal. Ed.) **11**, 44, 1939.

³⁾ A. Lamb u. F. Lee, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1666, 1913.

zielen. Die experimentellen Einzelheiten, sowie die Eichung der Apparatur (Umrechnung der zur Erzeugung des elektromagnetischen Feldes benutzten Stromstärke in Gramm) und die bei der Messung zu berücksichtigenden Korrekturen infolge von Temperatur- und Druckschwankungen werden ausführlich beschrieben. Nach Abschätzung aller möglichen Einzelfehler wird der Gesamtfehler zu einer Einheit in der siebenten Dezimale der Dichte angegeben. Auf nähere Einzelheiten dieser Methode wird weiter unten noch eingegangen (s. S. 76).

A. Ångström¹⁾ konstruiert auf der gleichen Grundlage (Aus-tarierung durch Magnetfeld) ein völlig untertauchendes Hydrometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Seewasser mit einem Meßbereich von 1,0000 bis 1,0280 und einer Empfindlichkeit von 0,00004. Die auf den im Hydrometer befindlichen Weicheisenkern wirkende Kraft, die eine Funktion der Stromstärke ist, wird unmittelbar durch Anhängen des Hydrometers an eine Waage bestimmt.

Von den drei heute bekannten Verfahren zur Erreichung des endgültigen Schwebezustandes der Schwimmkörper, nämlich von der Herstellung des Schwebegleichgewichtes: 1. durch Temperaturänderungen; 2. durch Druckänderungen; 3. durch Änderungen der elektromagnetischen Kräfte auf einen im Schwimmer befindlichen Eisenkern, ist die experimentell einfachste Methode die Erreichung des Gleichgewichtes durch Temperaturänderungen. Doch ist diese Methode erstens recht langwierig und zweitens nehmen hier die Schwierigkeiten bei höchsten Ansprüchen an die Meßgenauigkeit in größtem Maße zu. Die zweite Methode hat den Nachteil, daß infolge der notwendigen Druckänderungen Unterschiede in der Luftlöslichkeit der Flüssigkeiten und dadurch verursachte Dichteänderungen auftreten können. Für genaueste Messungen müßte weiter die Abhängigkeit der Dichte der Flüssigkeit von dem jeweiligen Druck (ihre Kompressibilität) bekannt sein. Die dritte Methode ist für Präzisionsbestimmungen besonders geeignet, weil bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gearbeitet werden kann. Die Kalibrierung des Schwimmers braucht im Gegensatz zur ersten und zweiten Methode nur bei der Meßtemperatur und dem jeweiligen Druck bekannt zu sein. Änderungen des Schwimmervolumens mit der Temperatur und dem Druck gehen hier nur als Korrektionsgrößen ein und brauchen nur als solche berücksichtigt zu werden.

¹⁾ A. Ångström, Phys. Rev. 5, 249, 1915; s. auch P. F. Gaehr, Rev. Scient. Instr. (N. S.) 4, 138, 1933.

H. Erlenmeyer und H. Gärtner ¹⁾ benutzen die erste Methode zur Analyse von H¹- und H²-haltigen Verbindungen. Sie messen die Temperatur, bei der ein Schwimmer zu sinken anfängt. Die erforderlichen experimentellen Hilfsmittel sind dabei denkbar einfach.

E. S. Gilfillan und M. Polanyi ²⁾ arbeiten mit kleinen Substanzmengen nach der zweiten Methode. Als Pyknometergefäß dient eine 6 mm lange Kapillare von 1 mm Weite, die an einem Ende geschlossen und am anderen Ende zu einer Spitze mit einer Öffnung von 0,02 mm ausgezogen ist. Am geschlossenen Ende des Pyknometers ist eine kleine, zur Erhöhung ihrer Druckempfindlichkeit abgeflachte Glasblase angebracht, die so bemessen ist, daß ihr Auftrieb das gefüllte Pyknometer ungefähr in Schwebelage hält. Der endgültige Schwebezustand wird durch Erniedrigung des über der Flüssigkeit herrschenden Druckes durch einfaches Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe erreicht. Da in der von Gilfillan und Polanyi angegebenen Versuchsanordnung eine Änderung des Druckes von 1 cm Hg eine Änderung des Auftriebes des Schwimmers von 10⁻⁴ mg bedingt, der Variationsbereich des Druckes zu 1 Atm. angegeben wird, die Meßgenauigkeit 1 mm (d. h. 10⁻⁵ mg) beträgt, ist der Meßbereich der „Wägung“ gegeben zu 10⁻⁵ bis 10⁻² mg.

E. Hofer ³⁾ kombiniert die erste und zweite Methode zur Herstellung des Schwebezustandes. Es wird die Temperatur und der Unterdruck bestimmt, bei dem ein mit elastischer Membrane versehener Schwimmer im Schwebegleichgewicht verharrt. Zunächst wird durch Temperaturänderung die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit der Dichte des versenkten Schwimmers roh angeglichen, dann wird der Schwimmer durch Änderung des Außendruckes soweit deformiert, daß beide Dichten übereinstimmen. Die von E. Hofer entwickelte Apparatur zeigt die Abb. 25. Der Schwimmer (*F*) (Inhalt 11 cm³) besteht aus einer elastischen Glasblase (*b*), die aus einem kurzen Rohrstück gefertigt wurde, welches an dem einen Ende so dünn abgezogen wurde, daß dort eine Membrane (*m*) entstand. Mit ihrem anderen zur Spitze ausgezogenen Ende ist sie in ein gleich weites geschlossenes Zylinderrohr eingeschmolzen, das das Tarierschrot (*t*) enthält. Die Trennungswand

¹⁾ H. Erlenmeyer u. H. Gärtner, *Helv. chim. Acta* **19**, 129, 1936.

²⁾ E. S. Gilfillan u. M. Polanyi, *Z. f. physik. Chem. (A)* **166**, 254, 1933; E. S. Gilfillan, *Journ. chem. Soc. (London)* **56**, 406, 1934; s. auch G. Okamoto u. M. Shindo, *Journ. chem. Soc. Japan* **57**, 609, 1936; M. Harada, ebenda **56**, 811, 1935.

³⁾ E. Hofer, *Z. f. phys. Chem. (B)* **27**, 467, 1934.

zwischen Membrane und Schrot ist notwendig, weil sich der Innendruck über dem Schrot im Laufe der Zeit ändert. Durch das Badgefäß (*B*) zirkuliert dauernd ein Wasserstrom [Eintritt bei (*R*₁)], der aus einem Höppler - Thermostaten gepumpt wird und dessen Temperatur auf 0,002° C konstant ist. Die Eichung des Schwimmers geschieht mit Hilfe einer Flüssigkeit bekannter Dichte. Den Eichfaktor für die Druckempfindlichkeit des Schwimmers gewinnt man, indem man bei verschiedenen Temperaturen (denen bekannte Dichten der Flüssigkeiten entsprechen) die Drucke ermittelt, bei denen der Schwebzustand des Schwimmers erreicht wird. Als Mittel des von Hofer benutzten Schwimmers ergab sich bei einer Temperatur von 20,4° C eine Empfindlichkeit des Schwimmers von 7 cm Wasserdruck pro Dichteinheit in der sechsten Dezimale. Dichteunterschiede (des Wassers) können nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ gemessen werden. Eine Neueichung der Schwimmer ist von Zeit zu Zeit erforderlich, da die Membrane des Schwimmers ihre elastischen Eigenschaften im Laufe der Zeit ändert.

Das gleiche Verfahren zur Bestimmung der Dichte (Einstellung des Schwebgleichgewichts durch Temperatur- und Druckänderungen) beschreiben H. Fromherz, R. Sonderhoff und H. Thomas¹⁾. Während E. Hofer zur Bestimmung der Dichte 10 cm³ Flüssigkeit

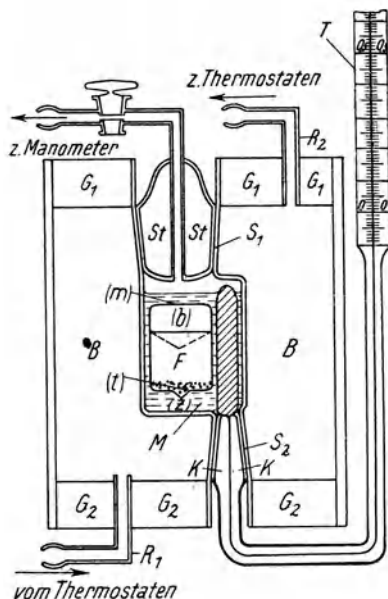


Abb 25. Apparatur nach E. Hofer.
(Ausrüstung des Schwimmers durch Unterdruck)

Meßgefäß mit Bad und Schwebkörper. *B* Badgefäß. *G*₁ obere Gummiplatte. *G*₂ untere Gummiplatte. *R*₁ Abflußröhrchen für das Badwasser. *R*₂ Zuflußröhrchen für das Badwasser. *M* Meßgefäß. *S*₁ Schlicfmantel zur Aufnahme der Schlicfstopfen. *S*₂ Schlicfmantel zur Aufnahme des Schlicfkerns am Thermometerhals. *St* Schlicfstopfen. *K* Schlicfkern am Thermometerhals. *T* Beckmann-Thermometer. *F* Schwebkörper mit elastischer Glasblase. (*b*) Membrane. (*m*) Membrane. (*t*) Tarsierschrot. (*z*) Abschmelzstelle.

¹⁾ H. Fromherz, R. Sonderhoff u. H. Thomas, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 2, 1219, 1937.

benötigt, verkleinern die genannten Autoren die Abmessungen von Schwimmkörper (Volumen $0,1 \text{ cm}^3$) und Meßgefäß (Volumen $2,5 \text{ cm}^3$) derart, daß die Dichtebestimmung mit nur 1 cm^3 Flüssigkeit ausgeführt werden kann. Schwimmer und Meßgefäß sind aus Quarz.

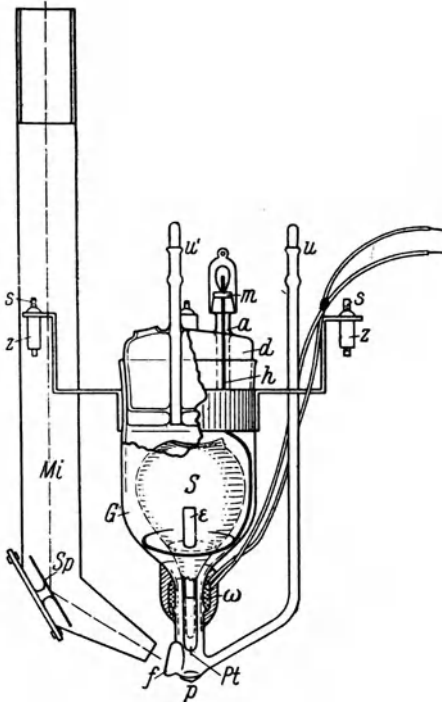


Abb. 26. Schwimmer (*S*) und Versuchsgefäß (*G*) in der Anordnung von W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis.
(Austarierung des Schwimmers durch Magnetfeld)

Die von A. Lamb und F. Lee angegebene Methode (Feintarierung durch Magnetfeld) ist von W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis¹⁾ zu einer Differentialmethode für Präzisionsmessungen der Dichte entwickelt worden. Die wesentlichsten Teile ihrer Versuchsanordnung zeigt die Abb. 26. *G* ist das benutzte gläserne Versuchsgefäß, *S* der aus Jenaer Glas gefertigte Schwimmer mit einem Volumen von etwa 60 cm^3 , ϵ ist ein im Schwimmer eingebauter Stab aus Magnetstahl, ω ist die wasserdicht eingebettete Wicklung zur Erzeugung des Magnetfeldes. Das Schweben des Schwimmers wird mit Hilfe des Mikroskopes (*M_i*) beobachtet, und zwar wird — was experimentell eine wesentliche Erleichterung darstellt — nicht der exakte Schwebezustand abgewartet, sondern mit Hilfe einer im Mikroskop befindlichen Okularskala die Geschwindigkeit des langsam aufsteigenden

Schwimmers gemessen. Diese ist bei den angewandten geringen Feldstärken proportional der auf den Schwimmer wirkenden Kraft. Der Proportionalitätsfaktor wird durch Eichung erhalten.

Im Gesamtaufbau der Apparatur stehen dicht nebeneinander zwei weitgehend ähnliche Versuchsgefäße mit Schwimmern und den sonstigen

¹⁾ W. Geffcken, Ch. Beckmann u. A. Kruis, Z. f. phys. Chem. (B) 20, 398, 1933.

in Abb. 26 gezeigten Zubehöerteilen, justierbar in einem mittels eines geeigneten Deckels wasserdicht verschlossenen Messinggefäß (s. Abb. 27). Dieses als Pufferthermostat dienende Gefäß wird bis zum Schriff des Versuchsgefäßes (G) mit Wasser gefüllt und steht seinerseits in einem äußeren Thermostaten, dessen Temperatur auf $2/1000^{\circ}$ konstant gehalten werden kann. Durch eingebaute Fenster kann die Schwimmerspitze beleuchtet werden. Der Außenthermostat ist zur Vermeidung von Erschütterungen an einem Drehkreuz an der Decke aufgehängt, wodurch erst eine einwandfreie Beobachtung der Schwimmerspitze möglich wird.

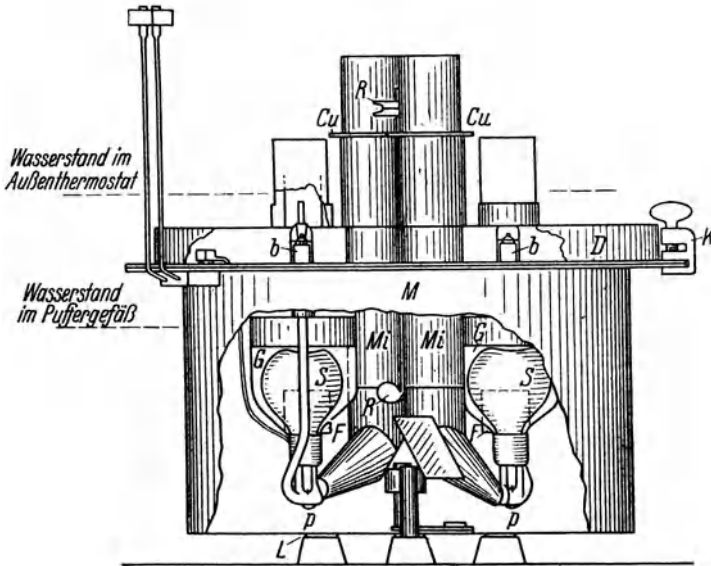


Abb. 27. Gesamtansicht der Apparatur von W. Geffeken, Ch. Beckmann und A. Kruis

Die Füllung der Versuchsgefäße mit Flüssigkeit geschieht durch Überdrücken derselben aus einem Vorratsgefäß; u und u' sind die hierzu dienenden Zu- und Ableitungen (s. Abb. 26). Da das Versuchsgefäß (G) vollkommen abgeschlossen ist, können Konzentrationsänderungen infolge Verdampfung kaum eintreten. Die noch möglichen geringen Konzentrationsänderungen, die eventuell bei der Kondensation des Dampfes an der Unterseite des Deckels (d) auftreten können, werden dadurch verhindert, daß in den hohlen Deckel d mit einer Pipette warmes Wasser gebracht wird.

Statt Weicheisenkerne (Lamb und Lee) sind wegen ihrer besseren Eichfähigkeit Stäbe aus Magnetstahl verwendet. Sie haben gegenüber Weicheisenkernen den Vorteil, daß die auf ihnen wirkenden Kräfte der Stromstärke streng proportional sind. Die bei Verwendung von Magnetstäben auftretende gegenseitige Abstoßung, die die Schwimmer aus dem Gesichtsfeld der Mikroskope treibt, wird durch Anbringung geeigneter Hilfspole beseitigt.

Die Eichung der elektromagnetischen Zusatzkraft erfolgt durch Auflegen verschieden großer Gewichte auf die Schwimmer und Ablesung der zugehörigen Stromstärke zur Wiedererreichung des angenäherten Schwebgleichgewichts. Mit Hilfe der bekannten Beziehung zwischen der beobachteten Geschwindigkeit der Schwimmer und der zur Erreichung dieser Geschwindigkeit notwendigen Kraft kann auf den exakten Schwebezustand umgerechnet werden.

Bei der Ausführung der Messungen müssen die zur ungefähren Austarierung notwendigen Gewichte mit größter Sorgfalt von Luftblasen befreit werden. Nach dem Abnehmen der Deckel der Versuchsgefäße und Einbringen der Gewichte werden durch die Zuleitungen der Gefäße neue Flüssigkeitsmengen übergedrückt und hierauf die Leitungen mit Glasstopfen verschlossen. Die Messung der zur Erreichung des angenäherten Schwebezustandes erforderlichen Stromstärken geschieht nach Temperierung in Zeitabständen von etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Die Stromdifferenzen und somit die Differenzen der Auftriebe in beiden Gefäßen nehmen bald einen konstanten Wert an. Die Versuchsflüssigkeit wird dann gewechselt und die Messung solange wiederholt, bis aufeinanderfolgende Messungen dieselbe Differenz ergeben.

Die Auswertung der Messung geschieht auf Grund der für beide Schwimmer im exakten Schwebezustand gültigen Gleichungen¹⁾. Hierzu müssen das Volumen und die Masse der beiden Schwimmer einschließlich der Masse und des Volumens der zur ungefähren Austarierung dienenden Gewichte und die jeweiligen elektromagnetischen Kräfte bekannt sein. Die Dichtedifferenzen $\Delta \rho$ der Lösungsmittel werden von Geffcken, Beckmann und Kruis mit einer Genauigkeit von zwei Einheiten in der siebenten Dezimale der Dichte angegeben. Eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit sollte nach dieser Methode (z. B. durch Benutzung größerer Schwimmer) möglich sein.

¹⁾ Ableitung und eingehende Fehlerdiskussion s. Originalarbeit, l. c., S. 410 ff.

4. Volumenometrisches Verfahren

Die Durchführung der Dichtebestimmung mit Volumenometern ist bereits hinreichend ausführlich in dem Heft 1 dieser Reihe beschrieben worden ¹⁾. Hier sei noch einiges über die Anwendung des Verfahrens für eine Mikrobestimmung der Dichte mitgeteilt ²⁾. Die Abb. 28 zeigt die hierzu benutzte Apparatur. Das einseitig geschlossene Röhrechen *R* dient als Versuchsgefäß zur Aufnahme der Substanz. Es besteht aus einem 2 mm weiten, 3 cm langen Glasrohr, das eine in Volumen geeichte Millimeterteilung trägt. Zur Ausführung der Messungen wägt

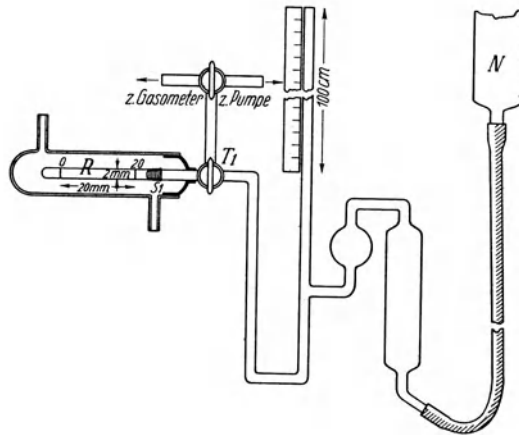


Abb. 28. Mikrovolumenometer

man mehrere hundertstel Gramm der Substanz in das Röhrechen *R* ein und setzt es auf den Schliff *S*₁. Dann wird das Röhrechen evakuiert und anschließend mit einem Gas derart gefüllt, daß beim Öffnen des Hahnes *T*₁ das in dem rechten Rohrsystem befindliche Quecksilber durch den äußeren Luftdruck gerade bis zum Anfang der Teilung von *R*

¹⁾ H. Ebert, „Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe“, Heft 1, S. 46ff. der Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1940; Originalarbeiten siehe u. a. W. Biltz, E. Wünnenberg, W. Fischer u. A. Sapper, Z. f. phys. Chem. (A) **151**, 1, 1930; W. Heuse, ebenda (A) **147**, 266, 1930; A. Sapper, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **203**, 307, 1932.

²⁾ H. Hauptmann u. G. E. R. Schulze, Z. f. phys. Chem. (A) **171**, 36, 1934.

vorgedrückt wird. Durch Heben des Niveaugefäßes (N) werden verschiedene Drucke eingestellt und die zugehörigen Volumenwerte an der Volumenskala des kalibrierten Röhrchens abgelesen. Beträgt das Volumen des Röhrchens bis zum Anfang der Teilung V_1 , das („wahre“) Volumen der festen Substanz V_0 und wird in der beschriebenen Weise isotherm auf den Druck p_2 (zugehöriges Volumen V_2) komprimiert, so gilt:

$$(V_1 - V_0) p_1 = (V_2 - V_0) p_2.$$

Das gesuchte Volumen V_0 des Körpers ist dann gegeben zu:

$$(50) \quad V_0 = \frac{V_2 p_2 - V_1 p_1}{p_2 - p_1}.$$

Die Ermittlung der Drucke erfolgt durch Ablesung der Hg-Meniskushöhen im rechten Schenkel des U-Rohres mit Hilfe eines senkrecht verschiebbaren Fernrohres und eines neben dem U-Rohr befindlichen Maßstabes. H. Hauptmann und G. E. R. Schulze (l. c.) bestimmen an 13 mm^3 Quarzpulver und 18 mm^3 Kupferdraht nach der beschriebenen Methode deren Dichten zu $\rho = 2,67_2$ bzw. $\rho = 8,8_3$.

5. Tropfenfallverfahren

Das Tropfenfallverfahren zur Mikrobestimmung der Dichte wurde erstmalig von H. G. Barbour und W. F. Hamilton¹⁾ angewandt. Ein 10 mm^3 großer Flüssigkeitstropfen fällt durch ein Brombenzol-Xylolgemisch. Die Fallzeit des Tropfens wird über eine Entfernung von 30 cm mit einer Stoppuhr gemessen und mit der Fallzeit eines gleich großen Tropfens einer K_2SO_4 -Standardlösung bekannter Dichte verglichen. Die Auswertung der Messungen erfolgt auf graphischem Wege. Das Verfahren ist von K. Fenger-Eriksen, A. Krogh und H. Ussing²⁾ und ferner von S. Hochberg und V. K. La Mer³⁾ zu größerer Präzision weiterentwickelt worden. In einem Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $0,002^0 \text{ C}$ befinden sich eine Anzahl Brombenzol-Xylolmischungen, deren Dichten zwischen 0,996 und 1,108 abgestuft sind. Die zu untersuchende, nicht mit den Mischungen misch-

¹⁾ H. G. Barbour u. W. F. Hamilton, Journ. biol. Chem. **69**, 625, 1926.

²⁾ K. Fenger-Eriksen, A. Krogh u. H. Ussing, Biochem. Journ. **30**, 1264, 1936.

³⁾ S. Hochberg u. V. K. La Mer, Ind. and Eng. Chem. (Anal. Ed.) **9**, 291, 1937.

bare Flüssigkeit wird mit Hilfe einer besonders konstruierten Kapillarpipette tropfenweise zu den einzelnen Mischungen hinzugefügt. Die Fallzeiten der mit konstanter Geschwindigkeit fallenden Tropfen liegen in der Größe von 25 bis 70 sec und werden auf 0,2 sec genau gemessen. Die Berechnung der Dichte aus den so bestimmten Fallzeiten geschieht nach folgenden Überlegungen: Nach anfänglicher Beschleunigung der Tropfen stellt sich eine konstante Fallgeschwindigkeit ein, die dadurch erreicht wird, daß der Schwerkraft (K_1) des Tropfens in der Flüssigkeit durch die mit zunehmender Geschwindigkeit des Tropfens wachsende Reibungskraft (K_2) das Gleichgewicht gehalten wird. Bezeichnen ϱ_1 bzw. V_1 die Dichte bzw. das Volumen des Tropfens, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung, so ist:

$$K_1 = V_1 (\varrho_1 - \varrho) g$$

und für kugelförmige Tröpfchen mit dem Radius r

$$K_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\varrho_1 - \varrho) g.$$

Für die Reibung kugelförmiger Teilchen gilt in erster Näherung das Stokesche Gesetz ¹⁾, welches besagt, daß die Reibungskraft (K_2) gegeben ist zu:

$$K_2 = 6 r \pi \eta \cdot v,$$

wobei η der Viskositätskoeffizient der Flüssigkeit und v die Geschwindigkeit des Tropfens bedeutet. Aus $K_1 = K_2$ folgt für die konstante Geschwindigkeit v_1 :

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\varrho_1 - \varrho) \cdot g}{\eta},$$

und hieraus für die Zeit t_1 , die ein Tropfen zum Durchlaufen einer Fallstrecke s benötigt ($v_1 = s/t_1$):

$$t_1 = \frac{k}{\varrho_1 - \varrho} \text{ mit } k = \frac{9}{2} \frac{\eta \cdot s}{r^2 \cdot g}.$$

Für Tropfen gleicher Größe und Gestalt kann bei Kenntnis von k hieraus die Dichte des Tropfens berechnet werden.

$$(16) \quad \varrho_1 = \frac{k}{t_1} + \varrho.$$

¹⁾ Stoke, Exaktere Formel für die Reibungskraft siehe C. W. Oseen, Ark. Mat. Astr. Fys. **6**, 29, 1910; **9**, 16, 1913.

Für einen Tropfen gleicher Größe und Gestalt aber der Dichte ϱ_2 gilt entsprechend

$$t_2 = \frac{k}{\varrho_2 - \varrho}$$

Für das Verhältnis beider Fallzeiten wird demnach die leicht auszuwertende Formel (15) erhalten:

$$(15) \quad \frac{t_2}{t_1} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho_2 - \varrho}$$

Bei Verwendung von nur 0,001 bis 0,01 cm³ der zu untersuchenden Substanz kann nach diesem Verfahren die Dichte noch auf 0,00001 angegeben werden. Wird der fallende Tropfen merklich deformiert, so daß größere Abweichungen von der Kugelgestalt auftreten, verringert sich die Genauigkeit der Messungen; doch werden im allgemeinen noch Dichten erhalten, die auf einige Einheiten in der vierten Dezimale richtig sind. Für genauere Messungen müssen dann jedoch Korrekturen angebracht werden, deren Größe durch Dichte- und Viskositätsdifferenzen bestimmt sind¹⁾.

W. F. de Jong²⁾ benutzt das Verfahren in etwas veränderter Form für die Dichtebestimmung von schweren, festen Stoffen, wie z. B. schweren Körnern, Mineralsplittern, Edelsteinen, deren Dichtebestimmung nach dem pyknometrischen Verfahren wegen des Vorliegens nur geringster Mengen nicht gut möglich ist, und bei denen die Anwendung des Schwebeverfahrens wegen des Fehlens geeigneter schwerer Flüssigkeiten schwierig wird. Der schwere feste Stoff wird trocken auf einer Waage mit einer Genauigkeit von 0,001 mg gewogen. Alsdann wird das Gewicht des schweren Stoffes aus der Sinkgeschwindigkeit eines mit dem Stoff belasteten kleinen gläsernen Körpers abgeleitet. Die Dichtebestimmung von Körnchen von 1 bis 0,5 mg gelingt hiernach auf eine Dezimale.

6. Schweb- und Schlierenverfahren

a) Schwebeverfahren. Die Anwendung des Schwebeverfahrens zur Bestimmung der Dichte flüssiger und fester homogener Körper erfordert die Herstellung geeigneter Flüssigkeitsgemische, in denen der

¹⁾ Siehe S. Hochberg u. V. K. La Mer, l. c.

²⁾ W. F. de Jong, *Physica* **11**, 150, 1931; **12**, 269, 1932; *Zentralbl. f. Mineral. (A)* 1935, S. 135.

zu untersuchende Körper gerade zur Schweb- gebracht werden kann. Am einfachsten werden solche Flüssigkeiten durch Mischung zweier Flüssigkeiten erhalten, von denen die eine schwerer, die andere leichter als der zu untersuchende Stoff ist. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist jedoch, daß der zu untersuchende Stoff in keinerlei Reaktion mit den beiden Mischungspartnern oder der Mischung selbst tritt. Das Schwebverfahren wird überall dort bevorzugt zur Bestimmung der Dichte herangezogen, wo aus irgendwelchen Gründen nur kleinste Substanzmengen zur Messung vorhanden sind. Eine besondere Bedeutung hat das Verfahren in der Mineralogie erlangt, wo es nicht nur das wichtigste Verfahren zur Dichtebestimmung von kleinen Kriställchen, Mineralkörnern und Mineralsplintern geworden ist ¹⁾, sondern auch zur analytischen Trennung von Aufschlammungen feinsten Pulver hervorragend geeignet ist ²⁾. Wegen der im allgemeinen hohen Dichte der Mineralien ist zur Durchführung ihrer Dichtebestimmung nach dem Schwebverfahren die Auffindung geeigneter schwerer Flüssigkeiten notwendig. Als solche haben sich Äthyljodid ($\rho = 1,94$), Bromoform ($\rho = 2,9$), Acetylentetrbromid [Muthmanns Flüssigkeit ³⁾, $\rho = 2,97$ bis $3,00$], Methylenjodid ($\rho = 3,5$), die mit Benzol, Toluol oder Xylol gemischt werden, ferner Kaliumquecksilberjodid [Thouletsche Lösung ⁴⁾, $\rho = 3,19$], Bariumquecksilberjodidlösung [Rohrbachs Lösung ⁵⁾, $\rho = 3,5$], Thalliumformiat-Thalliummalonat [Clericische Lösung ⁶⁾, $\rho = 4,2$], Thalliumquecksilberoxydulnitrat ($\rho = 4,9$), die mit Wasser, gegebenenfalls bei höherer Temperatur, gemischt werden, sehr bewährt. Für Mineralien, die schwerer als die angegebenen Flüssigkeiten sind, kann das Verfahren nutzbar gemacht werden, indem diese gemeinsam mit leichteren Fremdkörpern [z. B. Aluminiumhaken, Glasklammern ⁷⁾], deren Volumen und Dichte bekannt sein müssen, zur Schweb- gebracht werden. Die Ermittlung der Dichte

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 289, 1889; J. L. Andreae, ebenda **4**, 189, 1889; **76**, 491, 1911; E. Sommerfeldt, Zentralbl. f. Mineral. (A) 1910, S. 482; M. Behrens u. J. Holzner, ebenda (A) 1937, S. 373.

²⁾ Siehe z. B. Gravimetrische Phasenanalyse mittels der Zentrifuge: W. Kunitz, Zentralbl. f. Mineral. (A) 1931, S. 225; s. auch Z. Glückauf 1930, S. 1—8, Nr. 20.

³⁾ Muthmann, Z. Kryst. **30**, 73.

⁴⁾ Thoulet, Bull. Soc. Mineral. **1**, 189, 1879.

⁵⁾ Rohrbach, Wied. Ann. **20**, 169, 1883.

⁶⁾ Clerici, Rend. Linc. **5**, 16 (1), 187, 1907.

⁷⁾ E. Sommerfeldt, l. c.

der Flüssigkeitsgemische, in welchen die zu untersuchenden Körper gerade schweben, geschieht nach einem der üblichen Verfahren zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten, in den meisten Fällen pyknometrisch oder nach einem einfachen Auftriebsverfahren (Mohrsche Waage, Aräometer).

Zur Erreichung des Schwebezustandes des zu untersuchenden Körpers verfährt man bei der Herstellung geeigneter Flüssigkeitsgemische in der Weise, daß man, je nachdem ob der Körper am Boden liegt oder schwimmt, eine der beiden Flüssigkeiten zunächst in größeren Portionen, später dann tropfenweise hinzufügt. Der exakte Schwebezustand wird durch dieses Vorgehen nur schwer erreicht, man begnügt sich deshalb oft mit sehr langsamen Auf- und Abwärtsbewegungen der Teilchen. Am vorteilhaftesten erscheint bei der Bestimmung der Dichte eine Korngröße von etwa 0,1 bis 1 mm. Bei kleineren Korngrößen wird die Dichtebestimmung verhältnismäßig schwierig, während bei allzu großen Körnern zu leicht die Gefahr von Einschlüssen besteht. Da die Dichten der Flüssigkeiten stark von der Temperatur abhängen, muß auf möglichste Temperaturkonstanz geachtet werden. Andererseits kann aber, wenigstens bei der Untersuchung fester Körper, der exakte Schwebezustand gerade durch Änderungen der Temperatur sehr leicht erreicht werden, da die Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten flüssiger und fester Körper hinreichend groß sind. Bei genaueren Bestimmungen wird deshalb die Erreichung des Schwebegleichgewichts näherungsweise durch Änderungen der Zusammensetzung der Flüssigkeitsgemische, endgültig durch Änderungen der Temperatur angestrebt¹⁾.

Die Meßgenauigkeit beträgt bei sorgfältiger Einstellung des Schwebegleichgewichts und Beachtung der sonstigen Vorsichtsmaßnahmen (Beseitigung von eventuell vorhandenen Luftbläschen!) einige Einheiten in der vierten Dezimale der Dichte. K. Linderström-Lang²⁾ benutzt in geschickter Weise das Schwebeverfahren zur zeitlichen Verfolgung einer in einem Flüssigkeitstropfen ablaufenden Enzymreaktion. Der Tropfen, in dem die Reaktion stattfindet, wird einem Flüssigkeitsgemisch mit konstantem Dichtegefälle zugegeben. Außerdem

¹⁾ Über eine Anwendung der Schwebemethode zur Dichtebestimmung von Radikallösungen siehe G. Karagunis u. Th. Jannakopoulos, Z. f. phys. Chem. (B) **47**, 348, 1940.

²⁾ K. Linderström-Lang, Nature (London) **139**, 713 (1937).

befinden sich in dem Flüssigkeitsgemisch verschiedene Prüftropfen von bekannter und fein abgestufter Dichte. Die Lage dieser im Schwebgleichgewicht befindlichen Prüftropfen stellt eine sichtbare Dichteskala der Mischung dar. Sie bleibt praktisch für mehr als acht Stunden erhalten. Die Verfolgung der Enzymreaktion geschieht durch mikroskopische Beobachtung der Lage des Tropfens, in dem sich die Reaktion abspielt. Es zeigt sich, daß beim Ablauf der Enzymreaktion sich die Lage des Tropfens ändert, während der Tropfen vor Auslösung der Reaktion eine Lage I und nach Beendigung der Reaktion eine Lage II unverändert beibehält.

b) Schlierenverfahren. Das Schlierenverfahren wird zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten u. a. von M. Struszynski¹⁾ angewandt. Struszynski läßt die durch eine Spur eines Farbstoffes angefärbte Fließprobe horizontal aus einer am unteren Ende umgebogenen und dort fein ausgezogenen Pipette in eine Standardflüssigkeit ausströmen. Der Durchmesser des Pipettenendes ist so klein gewählt, daß die zu untersuchende Flüssigkeit nicht unter ihrem eigenen Druck ausfließen kann. Die gleiche Dichte der Fließprobe und der Standardflüssigkeit wird an der horizontalen Ausbreitung der Schliere erkannt. J. Gicklhorn und A. Nistler²⁾ erweitern die Methode auch auf mit der Standardflüssigkeit mischbare Flüssigkeiten. Hierzu werden die miteinander mischbaren Flüssigkeiten mit Hilfe einer durch einen Schieber unterteilten Küvette vorsichtig übereinander geschichtet. Das Verhalten der Trennungsschicht ist ein empfindliches Merkmal für die Verschiedenheit bzw. für die Gleichheit der Dichten beider Flüssigkeiten. Befindet sich nämlich die Flüssigkeit mit der größeren Dichte unten, so ist eine scharf begrenzte, längere Zeit beständige Trennungsschicht zu beobachten, deren Erkennung von Unterschieden in der Färbung und der Brechung der beiden Flüssigkeiten abhängt. Die Stabilität der Trennungsschicht ist um so ausgeprägter, je größer der Dichteunterschied der beiden Flüssigkeiten ist. Schichtet man jedoch umgekehrt, so daß also die Flüssigkeit mit der kleineren Dichte unten ist, so tritt bei größerem Dichteunterschied alsbald eine lebhaft Durch-

¹⁾ M. Struszynski, *Przemysl. Chem.* **20**, 51, 1936. Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten siehe F. Emich, *Monatsh. f. Chem.* **50**, 269, 1928; **54**, 312, 1929; H. Alber u. M. v. Renzenberg, *Z. f. anal. Chem.* **86**, 114, 1931.

²⁾ J. Gicklhorn u. A. Nistler, *Protoplasma* **7**, 323, 1929.

mischung und Schlierenbildung ein. Bei gleicher Dichte der beiden Flüssigkeiten ist keine sofortige Änderung der Grenzschicht zu beobachten. Als Kriterium für gleiche Dichten beider Flüssigkeiten wird nun das nicht mehr sicher zu unterscheidende Verhalten der Grenzschicht genommen, wenn die Vergleichslösung sich einmal unten, dann oben befindet. Die Methode findet Anwendung zur Bestimmung der Dichte von Serum, Harn, Exkreten usw. Als Vergleichsflüssigkeit dienen verschiedenprozentige Rohrzuckerlösungen. Die Dichten können nach diesem Verfahren bei einer Substanzmenge von 0,5 bis 0,8 cm³ mindestens mit einer Genauigkeit von einer Einheit in der dritten Dezimale der Dichte bestimmt werden. Das Verfahren ist auch für feste Körper anwendbar, falls diese ohne Dichteänderungen in einer Lösung suspendiert werden können. Von L. Detre¹⁾ und R. Collander²⁾ werden ähnliche Verfahren angegeben.

7. Dichtebestimmung unter besonderen Bedingungen

Nicht selten wird sowohl bei technischen als auch bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen die Aufgabe zu lösen sein, Dichtebestimmungen unter besonderen Bedingungen durchzuführen. Als solche seien hier genannt die Dichtebestimmungen unter extremen äußeren Bedingungen, z. B. die Dichtebestimmung bei sehr tiefen oder sehr hohen Temperaturen, sowie die Dichtebestimmung bei sehr hohen Drucken oder die Dichtebestimmung von kleinsten Substanzmengen. Vielfach sind es aber auch besondere stoffliche (innere) Bedingungen, die einer exakten Dichtemessung erhebliche Schwierigkeiten bereiten können; genannt seien hier die Dichtebestimmung von leicht zersetzlichen oder angreifbaren (insbesondere quellbaren) Stoffen oder von Stoffen mit hohem Zerteilungsgrad und undefinierter Oberflächenbeschaffenheit (Pulver, Rauche). Im folgenden soll unter Hinweis auf die Originalarbeiten und der bereits im Text behandelten Einzelheiten zusammenfassend ein kurzer Überblick über die Erweiterungen bzw. die besonderen Anwendungen der Verfahren und der einzelnen Messungen gegeben werden, wenn Dichtebestimmungen unter besonderen Bedingungen durchzuführen sind.

Die Dichtemessungen an kleinsten Substanzmengen sind jeweils am Schluß der einzelnen Verfahren bereits behandelt. Als be-

¹⁾ L. Detre, Deutsch. med. Wochenschr. **49**, 985, 1923.

²⁾ R. Collander, *Protoplasma* **8**, 440, 1930.

besonders geeignet erweisen sich in dieser Hinsicht die pyknometrischen Verfahren (s. S. 38), das Tropfenfall- (s. S. 80) und das Schweben- (s. S. 82) Verfahren.

Für die Dichtebestimmung von zersetzlichen, angreifbaren, insbesondere quellbaren Stoffen, von Stoffen mit hohem Zerteilungsgrad und mit undefinierter Oberfläche eignen sich, wenn die pyknometrischen und Auftriebsverfahren versagen oder keine exakten Angaben mehr zulassen, am besten die gasvolumenometrischen Verfahren¹⁾ (S. 79) bzw. das Emanationsverfahren²⁾ (S. 47). In den meisten Fällen gelingt es jedoch, die pyknometrische Methode durch Wahl geeigneter Pyknometerflüssigkeiten hinreichend brauchbar zu gestalten³⁾. Erwähnt seien an dieser Stelle noch die Dichtebestimmung von Kristallen in ihren gesättigten Lösungen⁴⁾, die Dichtebestimmung von Radikallösungen⁵⁾ und von aggressiven Flüssigkeiten⁶⁾.

Bei tiefen und tiefsten Temperaturen werden für Dichtebestimmungen bevorzugt die pyknometrischen und die gasvolumetrischen Verfahren herangezogen. Bei der Untersuchung von festen Stoffen dienen Äther⁷⁾, Toluol⁷⁾, Petroleum⁸⁾ und verflüssigte Gase: Propan⁹⁾, Chlor¹⁰⁾, Sauerstoff¹¹⁾ als Sperrflüssigkeiten. Als Kältebäder werden Eis-Wasser-, Kohlendioxyd-Toluol-Mischungen, bei tieferen Temperaturen siedende verflüssigte Gase (H_2 , O_2 , N_2) benutzt. Die Füllung der Pyknometer mit den Sperrflüssigkeiten erfolgt vielfach nach Evakuieren

¹⁾ E. Wünnenberg, W. Fischer u. W. Biltz, Z. f. phys. Chem. (A) **151**, 66, 1930.

²⁾ G. Graue u. N. Riehl, Z. f. angew. Chem. **51**, 873, 1938; **52**, 112, 1939.

³⁾ Angaben über Dichtemessungen der in der Technik vorkommenden Stoffe: s. E. Berl u. G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Berlin, Jul. Springer, 1931.

⁴⁾ J. L. Andreae, Z. f. phys. Chem. **82**, 109, 1913.

⁵⁾ H. Karagunis u. Th. Jannakopoulos, Z. f. phys. Chem. (B) **47**, 348, 1940.

⁶⁾ K. Bennewitz u. J. J. Windisch, Z. f. phys. Chem. (A) **166**, 401, 1933.

⁷⁾ Fr. A. Henglein, Z. f. phys. Chem. **115**, 91, 1925; W. Fischer u. A. Lemke, Z. f. phys. Chem. (A) **151**, 56, 1930.

⁸⁾ W. Biltz, E. Keuncke, Z. anorg. u. allg. Chem. **147**, 186, 1925.

⁹⁾ L. le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **207**, 67, 1932.

¹⁰⁾ E. Birk, Z. f. anorgan. allg. Chem. **172**, 399, 1928.

¹¹⁾ W. Biltz, W. Fischer, E. Wünnenberg, Z. f. allg. Chem. **193**, 358, 1930.

derselben durch Kondensation der Sperrflüssigkeiten in den Pyknometern¹⁾. Die Menge der Sperrflüssigkeit wird entweder bei Zimmertemperatur gewogen^{1) 2)} oder gasvolumetrisch bestimmt^{3) 4)}. Das Volumen der Pyknometer wird durch Auswägen mit Wasser und Umrechnung mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases gewonnen. Die Temperaturmessung geschieht mit Dampfdruckthermometern.

Die gasvolumetrischen Verfahren arbeiten bei tiefen Temperaturen mit Wasserstoff, Stickstoff und Helium als Meßgas⁵⁾. Für die Auswertung der Messungen sind hinreichende Kenntnisse über Abweichungen des Verhaltens der Gase von den idealen Gasgesetzen⁶⁾, sowie Versuche zur Frage einer an den zu untersuchenden Stoffen eventuell stattfindenden Adsorption [durch Variation der Drucke⁷⁾, der Substanzmengen⁷⁾, der Temperatur⁶⁾] erforderlich. Über technische Erfahrungen bei gasvolumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten berichtet zusammenfassend W. Biltz⁸⁾.

Die Dichtebestimmung von Metallen, Legierungen, geschmolzenen Salzen usw. bei hohen Temperaturen gelingt in den meisten Fällen mit Hilfe der Auftriebsverfahren (s. S. 47 ff). Man mißt entweder unmittelbar den Auftrieb, den die zu untersuchenden festen Stoffe in geeigneten Auf-

¹⁾ Fr. A. Henglein, Z. f. phys. Chem. **115**, 91, 1924; W. Fischer u. A. Lemke, Z. f. phys. Chem. (A) **151**, 56, 1930.

²⁾ L. le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **207**, 67, 1932.

³⁾ E. Birk, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **172**, 399, 1928.

⁴⁾ W. Biltz, W. Fischer, E. Wünnenberg, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **193**, 358, 1930.

⁵⁾ Fr. A. Henglein, l. c.; W. Heuse, Z. f. phys. Chem. (A) **147**, 266, 1930; W. Biltz, W. Fischer u. E. Wünnenberg, l. c.; W. Biltz, A. Sapper u. E. Wünnenberg, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **203**, 277, 1932; A. Sapper, ebenda, S. 307.

⁶⁾ Angaben hierzu s. H. Ebert, Die Wärmeausdehnung flüssiger und fester Stoffe, Heft 1 der Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, S. 48.

⁷⁾ Fr. A. Henglein, l. c.

⁸⁾ E. Wünnenberg, W. Fischer u. A. Sapper, Z. f. phys. Chem. (A) **151**, 1, 1930, mitgeteilt von W. Biltz. Über die Bedeutung von Tieftemperaturdichten s. W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934.

triebsflüssigkeiten erfahren¹⁾, oder man bringt die festen oder flüssigen Stoffe in Gefäße aus temperaturfesten Materialien und mißt dann den Auftrieb²⁾. Ist der Ausdehnungskoeffizient und somit das Volumen der Senkkörper in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, so kann (S. 12) umgekehrt die Dichte der Auftriebsflüssigkeiten bestimmt werden. Gearbeitet wird mit Senkkörpern aus Quarz³⁾, Porzellan⁴⁾, Nickel⁵⁾ und Platin¹⁾. Als Auftriebsflüssigkeiten werden bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hochsiedende Öle²⁾, bei höheren Temperaturen Salzschmelzen^{2) 4)} verwendet.

Mitunter wird die Dichte bei höheren Temperaturen auch mit Pyknometern bestimmt. W. Klemm⁶⁾ benutzt ein zum Teil gefülltes, im Vakuum abgeschmolzenes Quarzpyknometer, mit dem er die Dichten von in Luft zersetzlichen und sublimierenden Stoffen bis zu Temperaturen von 1000° bestimmt. Andere Autoren beschreiben für Dichtemessungen bei hohen Temperaturen Pyknometer aus Stahl⁷⁾ und Platin-Iridium⁸⁾. Die Ablesung der Meniskushöhen der in den Pyknometern geschmolzenen Substanzen geschieht mit Hilfe eines elektrischen Kontaktes. Die Temperaturmessung erfolgt mit Thermoelementen oder Widerstandsthermometern.

Bei sehr hohen Temperaturen ($> 1700^{\circ}\text{C}$) wird die Anwendung der pyknometrischen und der Auftriebsverfahren schwierig. H. v. Warten-

¹⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. **138**, 141, 1869; E. Brunner (G. Tamman), Z. f. anorg. Chem. **38**, 350, 1904; K. Arndt u. A. Gessler, Z. f. Elektrotechn. **14**, 665, 1908; R. Lorenz, H. Frey u. A. Jabs, Z. f. phys. Chem. **61**, 468, 1908; R. Lorenz u. A. Höchberg, Z. f. anorg. Chem. **94**, 288, 1916; F. M. Jaeger, ebenda **101**, 1, 1917; P. Pascal, Revue de Metallurgie 1914, S. 469.

²⁾ K. Bornemann u. F. Sauerwald, Z. f. Metallkde. **14**, 145, 1922; s. dort Literaturzusammenstellung über Dichtebestimmungen von Legierungen bis 1922.

³⁾ H. M. Goodwin u. R. D. Mailey, Phys. Rev. **25**, 478, 1907; H. W. Aten, Z. f. phys. Chem. **73**, 588, 1910; P. Pascal u. A. Jouniaux, Z. f. Elektrochem. **22**, 72, 1916.

⁴⁾ K. Honda u. H. Endo, Z. f. anorg. Chem. **154**, 238, 1926.

⁵⁾ P. Pascal u. A. Jouniaux, l. c.; M. Plüss, Z. f. anorg. Chem. **93**, 26, 1915.

⁶⁾ W. Klemm, Z. f. anorgan. Chem. **152**, 235, 1926; s. auch E. Brunner, ebenda **38**, 350, 1904 und W. Biltz u. A. Voigt, ebenda **126**, 51, 1923; **133**, 292, 1924.

⁷⁾ M. E. Spaght u. G. S. Parks, Journ. of phys. Chem. **38**, 103, 1934.

⁸⁾ M. P. Wolarowitsch, Acta physicochim. URSS. (2) 695, 1935.

berg, G. Wehner und E. Saran¹⁾ geben ein Verfahren an, das auch dann noch zur angenäherten Bestimmung der Dichte geeignet ist. Sie bestimmen auf photographischem Wege die Dichte von geschmolzenem Al_2O_3 . Aus geheizten Zirkonoxhydroren wird das geschmolzene Al_2O_3 zum Abtropfen gebracht und die Bahn der herabfallenden Tropfen im eigenen Licht photographiert. Der Durchmesser der Tropfen (Breite der Bahn) wird mit einem einschwenkbaren elektrisch beleuchteten Spalt verglichen. Aus der Zahl und dem Gewicht der aufgefangenen Tropfen und ihrem ermittelten Volumen wird die Dichte der Tropfen erhalten.

Die eigentliche Aufgabe von Dichtemessungen bei hohen Drucken ist die Ermittlung der druckabhängigen Volumina abgewogener Substanzmengen. Man hat also, wenn man Aussagen über die Abhängigkeit der Dichten vom Druck machen will, die Änderungen der Volumina mit dem Druck (die Kompressibilität) experimentell zu untersuchen. Verfahren zur absoluten Messung der Kompressibilität von festen Körpern beruhen auf der Bestimmung des linearen Kompressibilitätskoeffizienten durch Messung der Längenänderungen fester Körper unter Druck²⁾. Der kubische Kompressibilitätskoeffizient (die Volumenkompressibilität) kann aus dem linearen Kompressibilitätskoeffizienten in erster Näherung durch Multiplikation mit dem Faktor 3 erhalten werden, wobei als jeweils zu prüfende Voraussetzung die Unabhängigkeit der Kompressibilität von der Richtung eingeht²⁾. Die relativen Verfahren zur Messung der Volumenkompressibilität, die sowohl auf Flüssigkeiten als auch auf feste Stoffe anwendbar sind, benutzen sogenannte Piezometer. In einfachster Ausführungsform werden Pyknometer aus druckfestem Material (für hohe Drucke > 1000 kg Metallpiezometer) genommen, die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt unter gleichen inneren und äußeren hydrostatischen Druck gesetzt werden³⁾. Die Ablesung der Meniskushöhe erfolgt auf optischem oder elektrischem Wege. Ein anderes sehr einfaches Verfahren beruht auf der Messung der Volumenverminderung, die eintritt, wenn man einen abgedichteten Kolben in ein mit Flüssigkeit ganz aufgefülltes ab-

¹⁾ H. v. Wartenberg, G. Wehner u. E. Saran, Göttinger Nachrichten (N. F.) (2) 2, 73, 1936, Nr. 5.

²⁾ Näheres s. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 44, 255, 1909; 47, 362, 1911; 58, 169, 1923.

³⁾ E. H. Amagat, An. chim. et phys. 29, 68, 1893; E. Madelung u. R. Fuchs, Ann. d. Phys. 65, 289, 1921.

geschlossenes Gefäß hineinpreßt. Der dabei entstehende Druck kann in einem angeschlossenen Manometer abgelesen werden¹⁾. Die Volumenänderung mit dem Druck ist auch unmittelbar durch die Längenänderung eines abgeschlossenen Volumens mit dehnbaren Wänden zu messen²⁾. Die relativen Kompressibilitätsmessungen können durch geeignete Wahl der Piezometer (z. B. eines aus Eisen bestehenden Piezometers, dessen Kompressibilität nach einer absoluten Methode bestimmt worden ist), an absolute Messungen angeschlossen werden³⁾.

¹⁾ A. D. Cowper u. G. Tammann, Z. f. phys. Chem. **68**, 281, 1909.

²⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **66**, 185, 1931. Zeichnung des von Bridgman benutzten Apparates für Kompressibilitätsmessungen bis 12000 kg s. auch Heft 1 dieser Buchreihe, S. 51.

³⁾ Handb. d. exper. Phys. VIII, 2, Leipzig 1929, S. 255, dort auch Angaben über weitere Verfahren und Literatur.

Zahlentafel 3. Dichte des Methanols, Äthanols, Benzols und Tetrachlorkohlenstoffs in g/cm^3 bei einem Druck von 760 mm Hg bei 6 und 30° C.

Nach Messungen von H. Harms, Würzburger Diss. 1937. Die Alkohole (Methanol „pro analysi“, Äthanol „pro analysi“ von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G. Berlin bezogen) wurden nach der Vorschrift von P. Walden (Z. f. phys. Chem. **114**, 281, 1925) mit Aluminiumamalgam behandelt. Ihr Wassergehalt wurde nach der Methode von K. Fischer (Z. f. angew. Chem. **48**, 394, 1935) zu 1 bis 2⁰/₁₀₀ bestimmt. Benzol „pro analysi“ wurde über Natrium, Tetrachlorkohlenstoff „pro analysi“ über Calciumchlorid gekocht und fraktioniert abdestilliert.

	ρ (6° C)	ρ (30° C)
Methanol	0,80437 ± 0,00002	0,78182 ± 0,00002
Äthanol	0,80131 ± 0,00002	0,78079 ± 0,00002
Benzol	0,89363 ± 0,00005	0,86801 ± 0,00005
Tetrachlorkohlenstoff	1,6210 ± 0,0001	1,5745 ± 0,0001

Zahlentafel 4. Zahlentafel zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum (Luftdichte $\rho_L = 0,0012$ gesetzt)

Erläuterungen zum Gebrauch der Tafel s. S. 25.

ρ	$\rho_L \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_g} \right)$		
	Platiniridiumgewichte $\rho_g = 21,5$	Messinggewichte $\rho_g = 8,4$	Quarzgewichte $\rho_g = 2,65$
0,50	0,00234	0,00226	0,00195
0,52	0,00225	0,00216	0,00185
0,54	0,00217	0,00208	0,00177
0,56	0,00209	0,00200	0,00169
0,58	0,00201	0,00193	0,00162
0,60	0,00194	0,00186	0,00155
0,62	0,00188	0,00179	0,00148
0,64	0,00182	0,00173	0,00142
0,66	0,00176	0,00168	0,00137
0,68	0,00171	0,00162	0,00131
0,70	0,00166	0,00157	0,00126
0,72	0,00161	0,00152	0,00121
0,74	0,00157	0,00148	0,00117
0,76	0,00152	0,00144	0,00113
0,78	0,00148	0,00140	0,00109
0,80	0,00144	0,00136	0,00105
0,82	0,00141	0,00132	0,00101
0,84	0,00137	0,00129	0,00098
0,86	0,00134	0,00125	0,00094

Zahlentafel 4 (Fortsetzung)

q	$q_L \left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_g} \right)$		
	Platiniridiumgewichte $q_g = 21,5$	Messinggewichte $q_g = 8,4$	Quarzwerte $q_g = 2,65$
0,88	0,00131	0,00122	0,00091
0,90	0,00128	0,00119	0,00088
0,92	0,00125	0,00116	0,00085
0,94	0,00122	0,00113	0,00082
0,96	0,00119	0,00111	0,00080
0,98	0,00117	0,00108	0,00077
1,00	0,00114	0,00106	0,00075
1,02	0,00112	0,00103	0,00072
1,04	0,00110	0,00101	0,00070
1,06	0,00108	0,00099	0,00068
1,08	0,00106	0,00097	0,00066
1,10	0,00104	0,00095	0,00064
1,15	0,00099	0,00090	0,00059
1,20	0,00094	0,00086	0,00055
1,25	0,00090	0,00082	0,00051
1,30	0,00087	0,00078	0,00047
1,35	0,00083	0,00075	0,00044
1,4	0,00080	0,00071	0,00040
1,5	0,00074	0,00066	0,00035
1,6	0,00069	0,00061	0,00030
1,7	0,00065	0,00056	0,00025
1,8	0,00061	0,00052	0,00021
1,9	0,00058	0,00049	0,00018
2,0	0,00054	0,00046	0,00015
2,2	0,00049	0,00040	0,00009
2,4	0,00044	0,00036	0,00005
2,6	0,00041	0,00032	0,00001
2,8	0,00037	0,00029	— 0,00002
3,0	0,00034	0,00026	— 0,00005
3,5	0,00029	0,00020	— 0,00011
4,0	0,00024	0,00016	— 0,00015
5	0,00018	0,00010	— 0,00021
6	0,00014	0,00006	— 0,00025
7	0,00012	0,00003	— 0,00028
8	0,00009	0,00001	— 0,00030
9	0,00008	— 0,00001	— 0,00032
10	0,00006	— 0,00002	— 0,00033
12	0,00004	— 0,00004	— 0,00035
14	0,00003	— 0,00006	— 0,00037
16	0,00002	— 0,00007	— 0,00038
18	0,00001	— 0,00008	— 0,00039
20	0,000004	— 0,00008	— 0,00039
22	— 0,000001	— 0,00009	— 0,00040

Zahlentafel 5. Zahlentafel zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum

(Luftdichte $\varrho_L = \frac{0,001293}{1 + \alpha \cdot t} \cdot b - \frac{\frac{3}{8} \cdot e}{760}$). Erläuterungen zum Gebrauch der Tafel s. S. 27.

(1)			(2)				(3)		
t	$\log \frac{0,001293}{1 + \alpha \cdot t}$	t	$\log \frac{b - \frac{3}{8} \cdot e}{760}$	$b - \frac{3}{8} \cdot e$	$\log \frac{b - \frac{3}{8} \cdot e}{760}$	ϱ	$\log \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_0} \right)$	ϱ	$\log \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho_0} \right)$
15,0	7,0883—10	21,0	7,0793—10	730	9,9825—10	0,0000	0,600	0,900	0,9966—1
15,2	0880	21,2	0790	731	9831	0006	610	910	9912
15,4	0877	21,4	0788	732	9837	0011	620	920	9858
15,6	0874	21,6	0785	733	9843	0017	630	930	9805
15,8	0871	21,8	0782	734	9849	0023	640	940	9753
16,0	0868	22,0	0779	735	9855	0029	650	950	9702
16,2	0865	22,2	0776	736	9861	0034	660	960	9651
16,4	0862	22,4	0773	737	9867	0040	670	970	9599
16,6	0859	22,6	0770	738	9872	0046	680	980	9549
16,8	0856	22,8	0767	739	9878	0051	690	990	9499
17,0	0853	23,0	0764	740	9884	0057	700	1,000	9400
17,2	0850	23,2	0761	741	9890	0062	710	010	9400
17,4	0847	23,4	0758	742	9896	0068	720	020	9352
17,6	0844	23,6	0755	743	9902	0074	730	030	9304
17,8	0841	23,8	0752	744	9908	0079	740	040	9256
18,0	0838	24,0	0749	745	9913	0085	750	050	9208
18,2	0835	24,2	0746	746	9919	0091	760	060	9161
18,4	0832	24,4	0743	747	9925	0096	770	070	9114
18,6	0829	24,6	0740	748	9931	0102	780	080	9068
18,8	0826	24,8	0738	749	9937	0107	790	090	9022
19,0	0823	25,0	0735	750	9943	0113	800	100	8976
19,2	0820	25,2	0732	751	9948	0118	810	110	8931
19,4	0817	25,4	0729	752	9954	0124	820	120	8886
19,6	0814	25,6	0726	753	9960	0130	830	130	8841
19,8	0811	25,8	0723	754	9966	0135	840	140	8797
20,0	0808	26,0	0720	755	9971	0141	850	150	8753
20,2	0805	26,2	0717	756	9977	0146	860	160	8709
20,4	0802	26,4	0714	757	9983	0152	870	170	8666
20,6	0799	26,6	0711	758	9989	0157	880	180	8623
20,8	0796	26,8	0708	759	9994	0163	890	190	8581
21,0	0793	27,0	0705	760	0,0000	0168	900	200	8538

Zahlentafel 6. Sättigungsdruck des Wasserdampfes in mm Hg
1. über Eis

$t^{\circ}\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
— 30	0,28	0,25	0,23	0,21	0,19	0,17	0,15	0,13	0,12	0,11
— 20	0,77	0,70	0,64	0,58	0,52	0,47	0,43	0,38	0,35	0,31
— 10	1,95	1,78	1,63	1,49	1,36	1,24	1,13	1,03	0,94	0,85
0	4,58	4,22	3,88	3,57	3,28	3,01	2,76	2,53	2,32	2,13

2. zwischen 0 und 109°C

$t^{\circ}\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,58	4,92	5,29	5,68	6,10	6,54	7,01	7,51	8,04	8,61
10	9,20	9,84	10,5	11,2	12,0	12,8	13,6	14,5	15,5	16,5
20	17,5	18,6	19,8	21,1	22,4	23,8	25,2	26,7	28,3	30,0
30	31,8	33,7	35,7	37,7	39,9	42,2	44,6	47,1	49,7	52,4
40	55,3	58,3	61,5	64,8	68,3	71,9	75,6	79,6	83,7	88,0
50	92,5	97,2	102,1	107,2	112,5	118,1	123,8	129,9	136,1	142,6
60	149,4	156,5	163,8	171,4	179,3	187,6	196,1	205,0	214,2	223,8
70	233,7	244,0	254,7	265,8	277,2	289,1	301,4	314,2	327,4	341,1
80	355,2	369,8	385,0	400,7	416,8	433,5	450,8	468,7	487,2	506,2
90	525,9	546,2	567,1	588,7	611,0	634,0	657,7	682,2	707,3	733,3
100	760,0	787,6	815,9	845,1	875,2	906,1	937,9	970,6	1004,3	1039,0

Bildquellennachweis

Von den 28 Abbildungen sind entnommen:

- Abb. 17. J. Domke u. E. Reimerdes, Handb. d. Aräometrie. Berlin, Jul. Springer, 1912.
- Abb. 19 und 20. Eucken-Jacob, Der Chemie-Ingenieur II; Physikalische Kontrolle des Betriebes, 4. Teil, S. 16 u. 17, 1933. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
- Abb. 21, 23, 24, 25, 26, 27. Z. f. phys. Chem. (B) **40**, 151, 1938; **46**, 82, 1940; **46**, 82, 1940; **27**, 467, 1934; **20**, 398, 1933; **20**, 398, 1933. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
- Abb. 22. Phys. Z. **35**, 682, 1934. Leipzig, S. Hirzel.

Namen- und Sachverzeichnis

A.

Ableseung am „oberen“ Wulstrand 54, 60.
— am „unteren“ Wulstrand 54, 60.
Absolute Dichtebestimmung 7, 21.
Adsorbierte Wasserschichten 41.
Alber, H. 85.
Alkoholometer 64.
Amagat, E. H. 90.
Andreae, J. L. 83, 87.
Ängström, A. 67, 73.
Aräometer 13, 51 ff.
— Gleichung 54.
— nach Dichte 63.
Aräo-pyknometer 58.
Archimedisches Prinzip 12.
Arndt, K. 89.
Aten, H. W. 89.
Atomvolumen 3.
Auftriebsflüssigkeiten für hohe Temperaturen 89.
Auftriebsverfahren 12, 47 ff., 65 ff.
Ausdehnungskoeffizient 5.
Ausfließverfahren 11, 45.

B.

Balling-Grad 51.
Bannister, F. A. 38.
Barbour, H. G. 80.
Batuecas, T. 35, 42.
Baumé-Grad 51.
Beck-Grad 51.
Beckmann, Ch. 76.
Behrens, M. 83.
Benetzbarkeit 60.
Bennowitz, K. 87.
Benoit, J. R. 1, 8.

Berkeley, B. 46.
Berl, E. 39, 51, 87.
Beschwerungsmittel für Aräometer 53, 61, 63.
Betriebsspindel 60.
Biltz, W. 37, 79, 87, 88, 89.
Birk, E. 87, 88.
Block, W. 22, 49, 52.
Bommer, H. 21.
Bornemann, K. 89.
Boucher, L. le 87, 88.
Bragg, W. H. 20.
—, W. L. 20.
Bridgman, P. W. 90.
Brix-Fischer-Grad 51.
Brodsky, A. E. 42.
Brun, J. 42.
Brunner, E. 89.
Bucht, J. W. 21.
Buisson, H. 1, 8.

C.

Casado, F. L. 35, 42.
Chappuis, P. 1, 8, 92.
Clemo, G. R. 38.
Clericische Lösung 83.
Cohen, E. 37.
Collander, R. 86.
Coolidge, W. D. 38.
Cowper, A. D. 91.

D.

Debye, P. 20.
Demidenko, S. G. 42.
Detre, L. 86.
Dichte (Definition) 1.
— von Äthanol 93.
— — Benzol 93.

Dichte von Methanol 93.
 — — Quecksilber 92.
 — — Tetrachlorkohlenstoff 93.
 — — Wasser 92.
 Dichtebestimmung bei hohen
 Drucken 90.
 — — hohen Temperaturen 88.
 — — tiefen Temperaturen 87.
 — auf photographischem Wege 90.
 — unter besonderen Bedingungen
 86 ff.
 Dichteschreiber 51, 59.
 Dichtespindel 52.
 Dielektrische Polarisation 4.
 Diesselhorst, H. 19, 92.
 Differentialverfahren 10, 14, 42,
 68 ff.
 Dobbenburgh, W. J. D. van 37.
 Domke, J. 53, 56.
 Druckabhängigkeit der Dichte 5.

E.

Ebert, H. 16, 79, 88.
 Eichflüssigkeiten für Aräometer 61.
 — — Pyknometer 29, 92, 93.
 Eichordnung 62 ff.
 Eigenvolumen 4.
 Emanationsverfahren 11, 47, 87.
 Emich, F. 85.
 Endo, H. 89.
 Enzymreaktion 84.
 Erlenmeyer, H. 74.

F.

Fehlergrenzen für Meßkolben 30.
 — — Aräometer 65.
 Felgenträger, W. 22.
 Fenger-Eriksen, K. 80.
 Fettspuren 60.
 Fischer, K. 93.
 —, W. 79, 87, 88.
 Fremdkörper 21 (s. a. 46).
 Frey, H. 89.
 Friedrich, W. 20.
 Fromherz, H. 75.

Fuchs, P. 58.
 —, R. 90.

G.

Gaehr, P. F. 73.
 Gärtner, H. 74.
 Gasvolumetrisches Verfahren 15, 79,
 88.
 Gaußsche Doppelwägung 23.
 Geffcken, W. 76.
 Gessler, A. 89.
 Gewichtsaräometer 51.
 Gicklhorn, J. 85.
 Gilfillan, E. S. 74.
 Gitterstörungen 21.
 Goetz, A. 21.
 Goodwin, H. M. 89.
 Graue, G. 47, 87.
 Grädigkeit 51.
 Guillaume, Ch. Ed. 1, 8.

H.

Hägg, G. 21.
 Halla, F. 21.
 Hallwachs, W. 66.
 Hamilton, W. F. 80.
 Harada, M. 74.
 Harris 72.
 Harms, H. 68, 93.
 Hauptmann, H. 79.
 Henglein, Fr. A. 87, 88.
 Hennion, G. F. 37.
 Heuse, W. 79, 88.
 Hey, M. 38.
 Hochberg, S. 17, 80.
 Höchberg, A. 89.
 Hofer, E. 74.
 Hoffmann, F. 92.
 Hohlmaße für pulverförmige Massen
 37.
 Hohmann, E. 21.
 Holzner, J. 83.
 Honda, K. 89.
 Höppler-Thermostat 39.
 Hydrometer 73.
 Hydrostatische Waagen 47 ff.

- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| I | M. |
| Intervallteilung für Aräometer nach Dichte 54. | Madelung, E. 90. |
| | Mailey, R. D. 89. |
| | Mark, H. 21. |
| J. | Martin, F. 37. |
| Jabs, A. 89. | Meißner, W. 92. |
| Jaeger, F. M. 89. | Meniscusablesung 31. |
| Jannakopoulos, Th. 84, 87. | Meßkolben 30. |
| Jay, A. H. 21. | Mer, V. K. La 17, 80. |
| Jollysche Federwaage 50. | Mika, J. 38. |
| Jong, W. F. de 82. | Mikropyknometer 35, 38, 39. |
| Jouniaux, A. 89. | Mikrowägebürette 39. |
| Justiertemperatur 63. | Milliliter 2. |
| | Mohrsche Waage 47. |
| K. | Molrefraktion 4. |
| Kältebäder 87. | Molvolumen 3. |
| Kapillaritätsreduktion 56 ff. | Moser, H. 68. |
| Karagunis, G. 84, 87. | Muthmanns Flüssigkeit 83. |
| Keunecke, E. 37, 87. | |
| Klemm, W. 89. | N. |
| Knipping, P. 20. | Nansen 71. |
| Kohlrausch, F. 22, 61, 66. | Nernstsche Waage 44. |
| Kommunizierende Röhren 18. | Nicholsonsche Waage 49. |
| Kompressibilität 5, 90. | Nistler, A. 85. |
| Kompressibilitätskoeffizient 5. | Normblätter für Aräometer 60. |
| Kovolumen 3, 4. | Noyes, A. A. 38. |
| Krogh, A. 80. | |
| Kruis, A. 76. | O. |
| Kunitz, W. 83. | Oberflächenspannung 56, 60. |
| | Okamoto, G. 74. |
| L. | Oseen, C. W. 81. |
| Laboratoriumsspindel 58, 60. | |
| Lamb, A. 72. | P. |
| Laue, M. v. 20. | Padelt 22. |
| Lee, F. 72. | Parks, G. S. 37, 89. |
| Lemke, A. 87, 88. | Pascal, P. 89. |
| Lépinay, J. M. de 1, 8. | Pettersson, H. 67. |
| Liesche, O. 52. | Piezometer 90. |
| Longworth, L. G. 42. | Pipetten 38. |
| Longtin, B. 72. | Pisati 71. |
| Lorenz, R. 89. | Plüss, M. 89. |
| Linderström-Lang, K. 84. | Polanyi, M. 74. |
| Luftauftrieb 23 ff. | Prang, W. 68. |
| Lunge, G. 39, 51, 87. | Präzisionsdichtebestimmungen 33,
42, 65 ff. |

- Pregl, F. 38.
 Prozentaräometer 62 ff.
 Pyknometer aus Platin-Iridium 89.
 — — Stahl 89.
 — für feste Stoffe 33, 37.
 — — flüssige Stoffe 33 ff.
 — — konsistente Fette 37.
 — — Pech und Teer 37.
 —, hochvakuumdichtes 35.
 — mit eingeschlifftem Thermometer 35.
 — — Vakuummantel nach Boot 35.
 — nach Sprengel 36.
 Pyknometrisches Differentialverfahren 10, 42.
- Q.
- Quarzpyknometer 89.
 Quillen, A. Mc. 38.
 Quincke, G. 89.
- R.
- Rakusin, M. A. 37.
 Randall, M. 72.
 Rationelle Baumé-Skala 51.
 Rebenstorff, H. 59.
 Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum 23 ff.
 Reimerdes, E. 53, 56.
 Reggiani 71.
 Renzenberg, M. v. 85.
 Retgers, J. W. 83.
 Richards, T. W. 72.
 Riehl, N. 47, 87.
 Riiber, C. N. 41, 42.
 Roberts, C. H. M. 61.
 Rohrbachsche Lösung 83.
 Röntgenographisches Verfahren 20.
- S.
- Sacharimeter 64.
 Sapper, A. 79, 88.
 Saran, E. 90.
 Sättigungsdruck des Wasserdampfes 26, 96.
 Sauerwald, F. 89.
- Scheel, K. 19, 37, 92.
 „Scheinbares“ Volumen 3.
 Scherrer, P. 20.
 Schlierenverfahren 17, 85.
 Schlüter, H. 37.
 Schott, G. A. 71.
 Schulz, G. 67.
 Schulze, G. E. R. 79.
 Schwebeverfahren 17, 82.
 Sell 92.
 Senkkörper für hohe Temperaturen 89.
 Shindo, M. 74.
 Shipley, J. W. 72.
 Siegbahn, M. 21.
 Skalenaräometer 13, 51 ff.
 Skarre, O. K. 42.
 Smith, E. R. 42.
 Sommerfeldt, E. 83.
 Sonderhoff, R. 75.
 Spaght, M. E. 37, 89.
 Sperrflüssigkeiten bei tiefen Temperaturen 87.
 Spezifisches Gewicht 1.
 — Volumen 3.
 Stern, O. 44.
 Stoke 81.
 Stömberg, R. 41.
 Stoppani 51.
 Struszynski, M. 85.
 Suchspindel 58, 60.
- T.
- Tamman, G. 89, 91.
 Temperaturabhängigkeit d. Dichte 5.
 Temperaturkorrektur für Aräometer 55.
 Thalliumquecksilberoxydulnitrat 83.
 Thermostaten 39.
 Thiesen, M. 19, 92.
 Thomas, H. 75.
 Thouletsche Lösung 83.
 Tieftemperaturbäder 87.
 Tieftemperaturdichten 87, 88.
 Trieschmann, H. G. 4.
 Tronstad, L. 42.
 Tropfenfallverfahren 16, 80.

- U.
- Überlaufpyknometer 38.
Ussing, H. 80.
- V.
- Verdrängungsverfahren 10, 44.
Verdrängungspyknometer 38.
Verunreinigungen 46, 60.
Voigt, A. 89.
Volumenometer 79.
Volumenometrisches Verfahren 15,
79.
Volmer, M. 44.
- W.
- Wägepipetten 38.
Wägeverfahren 8, 28 ff.
Wägungen 22, 23.
- „Wahres“ Volumen 3.
Walden, P. 93.
Wallis, Th. 52.
Warrington, A. W. 71.
Wartenberg, H. v. 90.
Washburn, W. 42.
Wasserdampftension 26, 96.
Wehner, G. 90.
Wichte 2.
Wichte-Zahl 2.
Winchell, H. 38.
Windisch, J. J. 87.
Wojciechowski, M. 42.
Wolarowitsch, M. P. 89.
Wolf, K. L. 4.
Wünnenberg, E. 79, 87, 88.
- Z.
- Zahlentafeln 92 bis 96.

Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft

In Vorbereitung befindliche Hefte:

- Antweiler, Dr. H. J., Elektrometrische Methoden in der Chemie**
- Bauder, Prof. Reinhold, Messung von Drehmoment, Leistung und Drehzahl**
- Blechschildt, Dr. Erich, Induktivität und Wirkwiderstände**
- Cordes, Dr. Heinrich, Die chemische Theorie der Explosionen**
- Dahlke, Dr. Walter, Experimentelle Methoden in der Ultrarotspektroskopie**
- Dunken, Dr. Heinz, Destillieren, Kristallisieren, Sublimieren**
- Dunken, Dr. Heinz, Kalorimetrie**
- Gielessen, Dr. J., Vakuummessung**
- Harms, Dr. Helmut, Dipolmomente und Polariserbarkeit**
- Kast, Prof. Dr. W., Die Streuung der Röntgen- und Elektronenstrahlen an Dämpfen**
- Matossi, Dr. Frank, Ramaneffekt**
- Moser, Dr. Helmut, und Tingwaldt, Dr., Thermoelemente**
- Picht, Prof. Dr. J., Optische Meß- und Prüfmethode der Wehrtechnik**
- Philipp, Prof. Dr. K., Meßmethoden der natürlichen und künstlichen Radioaktivität**
- Potthoff, Dr.-Ing. Karl, Meßtechnik der hohen Wechselspannungen**
- Rexer, Dr. Ernst, Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Gläsern**
- Roth, Prof. Dr. Walter, Thermochemische Meßmethoden**
- Scholz, Dipl.-Chem. Günther, Verfahren zur Herstellung von Nebeln und Rauchen**
- Schulze, Dr.-Ing. R., Strahlenmeßtechnik**
- Seybold, Prof. Dr. August, Chromatographische Analyse**
- Stach, Dr. Erich, Kohlenpetrographische Untersuchungsverfahren**
- Tomaschek, Prof. Dr., und Deutschbein, Dr., Gitter- und Prismenspektrographen**
- Voigt, Dr. Ehrhard, Methoden der Konservierung und Untersuchung von Braunkohlenfossilien**
- Volkman, Dr. H., Drehung der Ebene des polaren Lichtes**
- Volkman, Dr. H., Künstliche Doppelbrechung**
- Wolf, Prof. Dr. K. L., und Dunken, Dr. H., Oberflächenaktivität und Oberflächenfilme**
-