

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 3.

Die Meniskuskorrektionswerte von Quecksilber und Wasser.

Von Dr. Heinrich Göckel.

Über die Korrektionswerte von Flüssigkeiten, deren Kenntnis namentlich für die Kalibrierung von Röhren, sowie für gasanalytische und gasvolumetrische Arbeiten etc. von großer Bedeutung ist, liegen sonderbarerweise nur sehr wenige Mitteilungen vor, und zwar sind diese Meniskuskorrektionsbestimmungen teilweise nur für äußerst wenige Rohrweiten ausgeführt worden.

In den meisten chemischen Lehrbüchern und physikalisch-chemischen Tabellen figuriert fast ausschließlich die von Bunsen in seinen klassischen „Gasometrischen Methoden“ gegebene Tabelle¹⁾, die die einfachen Korrektionswerte von Quecksilber, Wasser und siebenprozentiger Natronlauge für Rohrweiten von 14 bis 21 mm Durchmesser enthält.

Die Werte dieser Tabelle ermittelte Bunsen nach einem etwas umständlichen Verfahren, indem er die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Röhren von bestimmten Durchmessern einfüllte und dann in die Glasröhren diese genau ausfüllende Zylinder von vulkanisiertem Kautschuk senkte. Die Basis der Zylinder bildete eine vollständig ebene Fläche, die zur Achse genau senkrecht stand, außerdem war durch den Zylinder ein beiderseitig offenes Kapillarrohr geführt. Nachdem die ebene Grenzfläche zwischen Kautschuk und Flüssigkeit abgelesen war, wurde der Kautschukzylinder entfernt und, wie Bunsen wörtlich sagt: „die an der Basisfläche desselben haftende Benetzung an dem inneren Rande der Röhre abgestrichen.“ Es wurde nun eine zweite Ablesung an der Kuppe des entstandenen Meniskus ausgeführt; die Differenz beider Ablesungen ergab den sogenannten einfachen Korrektionswert für die betreffende Flüssigkeit und Rohrweite.

Ungefähr 10 Jahre später erschien Gepperts Gasanalyse²⁾. In diesem Buch ist dem Kapitel der Korrektionswertbestimmung von Flüssigkeitsmenisken ein ziemlich breiter

Raum gewidmet, jedoch erfolgte die Meniskuskorrektionsbestimmung nur für Rohrweiten von 10, 14 und 18 mm Durchmesser; dabei legte Geppert Wert auf die Bestimmung des benetzten Quecksilbermaniskus, sowie auf die Höhen der Menisken. Es würde zu weit führen, hier auf die Arbeit Gepperts näher einzugehen, und begnüge ich mich daher mit einer kurzen Beschreibung seiner Methode.

Geppert benutzte mit Skalen versehene Glasröhrchen, die an einem Ende zugeschmolzen und am anderen Ende durch einen Glashahn verschließbar waren. Durch Quecksilberwägung bestimmte er dann zunächst das gesamte Volumen des Apparates. Hierauf wurden die Volumina ermittelt, die sowohl bei aufrechter wie bei umgekehrter Stellung der Glasröhrchen dem jedesmal bis zu demselben Skalenteil eingefüllten Quecksilber entsprachen. Die Summe dieser beiden Teilvolumina war dann um den doppelten Meniskuskorrektionswert Bunsens, den Geppert den faktischen nennt, kleiner, als das gesamte Volumen des kleinen Apparates.

Die trocknen Quecksilbermanisken wurden jedoch nicht direkt bestimmt, sondern aus den benetzten berechnet, die mit geeigneten Modifikationen nach dem eben beschriebenen Prinzip ermittelt worden waren. Für enge Röhren ergaben sich hierbei nach Gepperts eigener Worten Unsicherheiten.

L. W. Winkler³⁾ hat die einfachen Korrektionswerte des Quecksilbermaniskus für 9 verschiedene Röhrendurchmesser zwischen 2,21 mm und 25,34 mm neu bestimmt und durch Interpolation eine Tabelle für jeden mm zwischen 2 und 25 mm aufgestellt, aus welchen die einfachen Meniskuskorrekturen bei 20 Grad sowohl in Millimetern als in Kubikzentimetern ausgedrückt zu entnehmen sind. Seine auf weite Röhren bezogenen Werte sind zum Teil ganz bedeutend größer als die von Bunsen und die nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren von mir ermittelten. Bei Winkler steigt mit Zunahme der Röhrenweite auch die Meniskuskorrektur, während meine Zahlen für Rohrweiten von 16 mm aufwärts konstante zu nennen sind und auch gut mit den Bunsen-

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden 1877, S. 38.

²⁾ Geppert, Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung 1885.

schen Zahlen, wie die Tabelle Nr. II zeigt, übereinstimmen. Um die erreichbare Genauigkeit bei den Bestimmungen zu illustrieren, ist in der letzten Kolonne der Tabelle der Wert eines Zehntelmillimeters für die verschiedenen Rohrdurchmesser in Kubikzentimetern angegeben.

Die Winklerschen abnorm hohen Zahlen erklären sich aber leicht aus dem von ihm angewandten Verfahren, welches unbedingt zu Fehlern führen muß. Winkler füllte kurze, unten zugeschmolzene, am oberen Ende glatt geschliffene Glasröhrchen mit Quecksilber und drückte dann vorsichtig eine Spiegelglasplatte darauf. Nach deren Entfernung wurde das Vorstehen der Quecksilberkuppe gemessen; als Basis derselben nahm Winkler laut seiner Skizze die Schliffebene des Röhrchens an. Aus den so erhaltenen Höhenzahlen und den betreffenden Rohrendurchmessern berechnete Winkler offenbar ohne weiteres die Volumina, wobei er wahrscheinlich von der Annahme ausging, daß das Volumen der in diesen Raum hineinragenden Quecksilberkuppe dem Volumen des Luftkanals zwischen Quecksilber, Glaswandung und der Schliffebene des Röhrchens entspreche, was natürlich nicht der Fall ist. Dieser Irrtum Winklers mußte so durchweg zu höheren Zahlen führen und die Fehler mußten notwendigerweise mit steigendem Durchmesser umso größer werden.

Die von mir neu bestimmten Meniskuskorrekturen für Quecksilber und Wasser ermittelte ich nach folgendem Verfahren:

Zwölf verschieden weite Röhrchen (Fig. 1) waren an dem einen Ende gleichmäßig erweitert, so daß sie durch ein und denselben Gummistopfen *a* leicht mit der skizzierten Füll- und Abbläsvorrichtung *b* verbunden werden konnten. Bei *c* waren die Röhrchen mit einer äußerst feinen Öffnung versehen, die durch etwas Siegelack, Wachs oder auch an der Gebläselampe leicht verschlossen werden konnte. In einem beliebigen Abstand von der Kuppe war an den

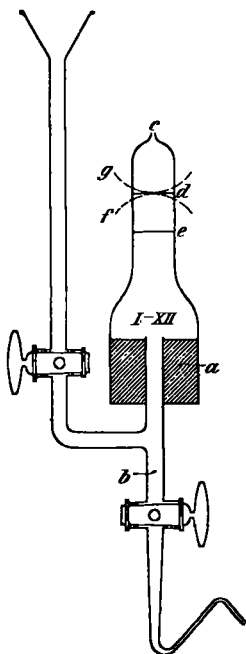


Fig. 1.

Röhrchen eine Ringmarke *d* angebracht, welcher in einem Abstand von genau 1 cm eine

zweite Marke *e* parallel lief. Diese zweite Marke hatte den Zweck, die Rohrendurchmesser bequem und genau bestimmen zu können. Durch Ablassen von Wasser von *d* nach *e* wurde das Volumen zwischen diesen beiden Marken bestimmt und da deren Abstand, wie bereits erwähnt, genau 1 cm betrug, konnte jetzt der Durchmesser der Röhrre aus dem Volumen und der Höhe leicht und sicher berechnet werden. Das Prinzip der Methode bestand nun darin:

Auf eine der Marken, z. B. *d*, wurde die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, aus dem vollständig gefüllten Röhrchen abgelassen (s. Skizze), wobei der Quecksilbermeniskus *f* erhalten wurde. Hierauf wurde das Röhrchen von der Füllvorrichtung abgenommen, seine Spitze *c*, wie oben erwähnt, sorgfältigst geschlossen und tariert. In das jetzt mit der Spitze *c* nach unten stehende und vollständig trockene Röhrchen wurde nun wieder Quecksilber bis zu der Marke *d* eingefüllt, so daß nunmehr der Meniskus *g* erhalten wurde. Es ist aus der Skizze ohne weiteres ersichtlich, daß die Differenz des zuerst ermittelten von der Kurve *f* begrenzten Volumens und des zuletzt bestimmten von der Kurve *g* eingeschlossenen Volumens den Raum ergibt, den Bunsen den doppelten und Geppert den faktischen Meniskuskorrektionswert nennen.

Hierbei möchte ich noch bemerken, daß die Röhrchen sorgfältigst mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und gut getrocknet worden waren, daß ferner das verwendete Quecksilber mit Salpetersäure gereinigt und ebenfalls gut getrocknet worden war. Die Bestimmungen wurden in der Nähe von 17,5°C ausgeführt und sind die erhaltenen Zahlen das Mittel aus mindestens je 6 Bestimmungen auf Einguß und Ausguß. — Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken:

Tabelle I enthält die doppelten Meniskuskorrektionswerte für Quecksilber und Wasser, dem Volumen nach ausgedrückt, für die Rohrweiten, die die von mir verwendeten Glasröhrchen besaßen.

Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der auf gerade um je 2 mm fortschreitende Zahlen bezogenen interpolierten Quecksilbermeniskuskorrektionswerte mit den Zahlen von L. W. Winkler, Bunsen und Geppert.

Tabelle III giebt die entsprechende Zusammenstellung der Korrektionswerte des Wassermeniskus.

Tabelle IV enthält die von mir ermittelten und interpolierten doppelten und einfachen Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers und Wassers für Rohrweiten von 1 bis 25 mm, von mm zu mm angegeben.

Tabelle I.

Röhrendurchmesser in mm	Doppelter Korrektionswert in ccm für		Röhrendurchmesser in mm	Doppelter Korrektionswert in ccm für	
	Quecksilber	Wasser		Quecksilber	Wasser
2,20	0,0060	0,0053	14,20	0,121	0,299
4,10	0,0135	0,0153	15,90	0,160	0,389
6,07	0,028	0,040	18,00	0,185	0,492
8,16	0,044	0,088	20,40	0,176	0,567
10,12	0,070	0,148	22,00	0,182	0,663
11,96	0,091	0,232	24,40	0,177	0,772

Tabelle II.

Röhren- durch- messer in mm	Doppelter	Einfacher Quecksilber-Meniskus-Korrektionswert							¹ / ₁₀ mm entspricht
	Göckel	Göckel	L. W. Winkler		Bunsen		Geppert ¹⁾		
	ccm	ccm	mm	ccm	mm	ccm	mm	ccm	ccm
2	0,0052	0,0026	0,27	0,001					0,0003
4	0,0128	0,0064	0,46	0,006					0,001
6	0,027	0,014	0,54	0,015					0,003
8	0,043	0,022	0,58	0,029					0,005
10	0,068	0,034	0,61	0,048			0,65	0,051	0,008
12	0,091	0,046	0,61	0,069					0,011
14	0,118	0,059	0,58	0,089	0,57	0,088	0,55	0,085	0,015
16	0,162	0,081	0,53	0,106	0,48	0,096			0,020
18	0,185	0,092	0,49	0,124	0,38	0,097	0,50	0,127	0,025
20	0,177	0,089	0,45	0,141	0,26	0,082			0,031
22	0,182	0,091	0,43	0,163					0,038
24	0,176	0,088	0,41	0,185					0,045

Tabelle III.

Röhren- durchmesser in mm	Doppelter	Einfacher Wasser-Meniskus-Korrektionswert					¹ / ₁₀ mm entspricht
	Göckel	Göckel	Bunsen		Geppert		
	ccm	ccm	mm	ccm	mm	ccm	
2	0,0043	0,0021					0,0003
4	0,0144	0,0072					0,001
6	0,039	0,019					0,003
8	0,084	0,042					0,005
10	0,144	0,072			1,0	0,078	0,008
12	0,236	0,118					0,011
14	0,291	0,146	1,10	0,169	1,0	0,155	0,015
16	0,395	0,198	0,97	0,195			0,020
18	0,492	0,246	0,87	0,221	1,0	0,254	0,025
20	0,548	0,274	0,82	0,258			0,031
22	0,663	0,332					0,038
24	0,754	0,377					0,045

Um bei Anwendung von Gasmessröhren mit Millimeterteilung auch ohne weiteres die Korrektionswerte in mm ausgedrückt zu haben, sind den in ccm ausgedrückten Werten die entsprechenden in mm beigefügt worden.

Die letzte Kolumne der Tabellen II bis IV enthält außerdem die Fehler, welche durch um 0,1 mm von einander abweichende Ablesungen bei den verschiedenen Rohrdurchmessern entstehen können.

Aus meinen Meniskuskorrektionsbestimmungen geht nun folgendes hervor:

1. Beim Quecksilbermeniskus steigt der in ccm ausgedrückte Korrektionswert all-

mählich bis zu einem Röhrendurchmesser von ca. 16 mm und wird dann für höhere Durchmesser konstant; auch Bunsens Zahlen sprechen, wie aus Tabelle II hervorgeht, für diese Konstanz. Die Werte von Röhren von 20 und 18 mm Durchmesser stimmen sehr gut, die für 16 mm noch ziemlich gut mit den Bunsenschen überein, während bei 14 mm der Wert Bunsens etwas höher ist als der von mir gefundene. Die 3 Zahlen Gepperts der Tabelle II sind durchweg

¹⁾ Gepperts Zahlen beziehen sich auf benetzte Quecksilbermenisken, die höher als die trockenen sind.

Tabelle IV.

Röhren- durch- messer in mm	Korrektionswert für Quecksilber				Korrektionswert für Wasser				¹ / ₁₀ mm entspricht
	doppelter		einfacher		doppelter		einfacher		
	ccm	mm	ccm	mm	ccm	mm	ccm	mm	ccm
1	0,0026	3,33	0,0013	1,66	0,0021	2,69	0,0010	1,35	0,0001
2	0,0052	1,68	0,0026	0,84	0,0043	1,39	0,0021	0,70	0,0003
3	0,0090	1,27	0,0045	0,63	0,0093	1,31	0,0046	0,65	0,0007
4	0,0128	1,02	0,0064	0,51	0,0144	1,14	0,0072	0,57	0,001
5	0,020	1,02	0,010	0,51	0,026	1,33	0,013	0,66	0,002
6	0,027	0,95	0,014	0,48	0,039	1,38	0,019	0,69	0,003
7	0,035	0,92	0,017	0,46	0,062	1,61	0,031	0,80	0,004
8	0,043	0,85	0,022	0,43	0,084	1,67	0,042	0,84	0,005
9	0,056	0,88	0,028	0,44	0,114	1,79	0,057	0,90	0,006
10	0,068	0,87	0,034	0,43	0,144	1,83	0,072	0,92	0,008
11	0,080	0,84	0,040	0,42	0,190	2,00	0,095	1,00	0,010
12	0,091	0,80	0,046	0,40	0,236	2,09	0,118	1,04	0,011
13	0,104	0,78	0,052	0,39	0,263	1,98	0,132	0,99	0,013
14	0,118	0,77	0,059	0,38	0,291	1,89	0,146	0,90	0,015
15	0,140	0,79	0,070	0,39	0,343	1,94	0,172	0,97	0,018
16	0,162	0,80	0,081	0,40	0,395	1,96	0,198	0,98	0,020
17	0,174	0,77	0,087	0,38	0,443	1,95	0,222	0,98	0,023
18	0,185	0,73	0,092	0,36	0,492	1,93	0,246	0,97	0,025
19	0,181	0,64	0,090	0,32	0,520	1,83	0,260	0,91	0,028
20	0,177	0,56	0,089	0,28	0,548	1,74	0,274	0,87	0,031
21	0,180	0,52	0,090	0,26	0,605	1,75	0,303	0,87	0,035
22	0,182	0,48	0,091	0,24	0,663	1,74	0,332	0,87	0,038
23	0,179	0,43	0,090	0,22	0,708	1,66	0,354	0,83	0,042
24	0,176	0,39	0,088	0,19	0,754	1,66	0,377	0,83	0,045
25	0,173	0,35	0,086	0,18	0,800	1,63	0,400	0,82	0,049

höher als meine und Bunsens Zahlen und steigen mit zunehmendem Röhrendurchmesser. Es ist jedoch zu bemerken, daß sich Gepperts Zahlen auf benetzte Menisken beziehen, die bekanntlich bedeutend höher als die Quecksilbermenisken bei ganz reiner und trockner Wandung sind. Durch einen Zufall stimmen diese benetzten Menisken Gepperts mit den trocknen Winklers überein, denn es ist kein Zweifel, daß — wie oben bei der Beschreibung von Winklers Verfahren bereits erwähnt wurde — letztere irrtümlich zu höheren, ständig im Volumen steigenden Zahlenwerten führen mußten.

2. Beim Wassermeniskus sind die Korrektionswerte beständig im Steigen begriffen und stimmen mit denen Gepperts sehr gut, mit denen Bunsens ziemlich gut überein. Bei 14 mm Durchmesser liegt Gepperts Wert zwischen meinen und Bunsens Zahlen, während bei 18 mm mein Wert das Mittel ist aus Bunsens und Gepperts Zahlen.

Der Wassermeniskuskorrektionsbestimmung nach meinem Verfahren haftet allerdings scheinbar ein kleiner prinzipieller Fehler an, da das eine Volumen auf Einguß, das andere auf Ausguß ermittelt wurde, und letzteres durch die hierbei eintretende Benetzung der Glaswandung etwas zu klein gefunden werden mußte. Da es sich jedoch nur um die Be-

stimmung verhältnismäßig kleiner Volumina, die mit steigendem Röhrendurchmesser von 0,07 bis 5,5 ccm anstiegen, handelte, ist dieser Fehler von nur untergeordneter Bedeutung und kommt bei einer Ablesegenauigkeit von 0,1 bis 0,05 mm und selbst darüber garnicht in Betracht.

Im Anschluß an diese Arbeit sollen nach dem beschriebenen Verfahren im Laufe der Zeit auch die Meniskuskorrektionswerte von Säuren, Laugen, Salzlösungen, Alkohol, Äther, Petroleum etc. bestimmt und publiziert werden; jedoch möchte ich gleichzeitig dem Wunsche Ausdruck geben, daß auch von anderer Seite nach meinem Verfahren derartige Meniskus-korrektionsbestimmungen für diverse Flüssigkeiten vorgenommen und veröffentlicht werden möchten.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien Dr. Sauer und Dr. Göckel, Berlin W.

Zum Vorschlage einer Vereinfachung der Phosphatanalyse. Von Max Passon.

In Heft 45 des Jahrgangs 1901 dieser Zeitschrift habe ich eine Arbeit veröffentlicht, welche einen Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphat-