

werden, da dieselben vom Verfasser in Heft 26 des Jahrganges 1898 dieser Zeitschrift im wesentlichen bereits besprochen worden sind. In Ergänzung des dort gesagten ist nur noch hervorzuheben, daß die durch den ursprünglichen Unionsvertrag auf 3 Monate bemessene Prioritätsfrist für die Hinterlegung einer Handelsmarke bez. eines gewerblichen Musters oder Modells, generell auf 4 Monate verlängert worden ist. Außerdem ist noch zu betonen, daß das Deutsche Reich dem a. a. O. besprochenen Sonderabkommen über den Markenschutz vom 14. April 1891 bisher nicht beigetreten ist, und daß infolge dessen die deutschen Industriellen und Kaufleute die Vorteile der durch dieses Sonderabkommen geschaffenen internationalen Markeneintragung noch nicht in Anspruch nehmen können.

Kurz zu berühren ist zum Schluß noch die Frage, inwiefern der Beitritt des Deutschen Reiches zur Internationalen Union rückwirkende Kraft hat. Dazu ist zu bemerken, daß die oben erwähnten Bestimmungen über die Aufhebung des Einfuhrverbotes und den Ausführungszwang zweifellos rückwirkende Kraft haben, also den heute bereits bestehenden Patenten deutscher Fabrikanten ohne weiteres zu gute kommen. Dagegen haben die Bestimmungen über das Prioritätsrecht keine rückwirkende Kraft. Es kann also seitens eines Deutschen im Auslande, ebenso wie seitens eines Ausländers im Deutschen Reiche das Prioritätsrecht erst geltend gemacht werden auf Grund einer Anmeldung, die nach dem 1. Mai 1903 erfolgt ist*).

Im Vorstehenden sind in erster Linie die Rechte, welche dem Deutschen Erfinder durch den Beitritt des Deutschen Reiches zur Union erwachsen sind, berücksichtigt worden. Selbstverständlich sind nun aber dadurch ganz analoge Rechte auch den Angehörigen der anderen Unionsstaaten in Deutschland erwachsen. Es kann daher leicht der Fall eintreten, daß die Patentanmeldung eines deutschen Anmelders in Deutschland, trotzdem sie früher eingereicht worden ist, als eine den gleichen Gegenstand betreffende Anmeldung eines Ausländers, doch dieser letzteren Anmeldung weichen muß, weil für diese eine frühere Priorität auf Grund des Unionsvertrages geltend gemacht werden kann. In solchen Fällen wird sich der mit den Bestimmungen des Unionsvertrages nicht ver-

traute deutsche Anmelder leicht dem betreffenden Ausländer gegenüber zurückgesetzt fühlen und deshalb Beschwerde führen über schädliche Wirkungen des Unionsvertrages. Solche Fälle sind aber bei derartigen Gegenseitigkeitsverträgen ganz unvermeidlich und es ist zu hoffen und zu wünschen, daß trotz solcher unliebsamen Erfahrungen, die der Einzelne vielleicht machen wird, das Verständnis für die große Bedeutung, die der Unionsvertrag für die deutsche Industrie hat, doch zum Durchbruch kommen wird. Für die deutsche chemische Industrie werden derartige ungünstige Folgen übrigens zunächst wohl am wenigsten fühlbar werden, da dieselbe viel weniger wie die mechanischen Industrien mit ausländischer Konkurrenz zu rechnen hat.

--

Die Meniskuskorrektionswerte des Quecksilbers und Wassers.

Von L. W. Winkler.

(Mitteilung aus dem Univ.-Laboratorium
des Herrn Prof. C. v. Than in Budapest.)

Verfasser vorliegender Abhandlung hatte vor einigen Jahren die Korrektionswerte des Quecksilbermaniskus für die Röhrenweiten 2—25 mm bestimmt und die erhaltenen Daten in der Ztschr. f. analyt. Chemie 1901, S. 403 mitgeteilt.

In dieser Zeitschrift 1903, S. 49 publizierte Dr. Heinrich Göckel in Berlin eine Abhandlung, in welcher die Ergebnisse seiner Messungen bezüglich der Größe der Korrektionswerte des Quecksilber- und des Wassermaniskus angegeben werden. H. Göckels Untersuchungen führten jedoch zu ganz anderen Werten, als ich früher bezüglich des Quecksilbermaniskus gefunden. Im folgenden glaube ich beweisen zu können, daß bei den Göckelschen Messungen sich bedeutende Fehler eingeschlichen haben und die von mir bestimmten Werte die richtigen sind.

Warum ich andere Werte erhielt, wird durch H. Göckel auf einen Irrtum meinerseits, resp. auf einen prinzipiellen Fehler der durch mich angewendeten Methode zurückgeführt. Diesen prinzipiellen Fehler konnte ich trotz allem Bemühen nicht finden. Die Sache ist mir nur so erklärlich, daß mich H. Göckel mißverstanden hat, vielleicht weil in meiner diesbezüglichen ersten Publikation das Verfahren nur ganz kurz angegeben wurde. Eben deshalb soll das Verfahren nochmals beschrieben werden, gleichzeitig finde ich mich aber genötigt einige erklärende Erörterungen vorausszuschicken, um eben ein neueres Mißverstehen möglichst auszuschließen.

*) Vgl. hierzu den vom Präsidenten des deutschen Patentamts am 7. Mai 1903 gegebenen Präsidialbescheid (abgedruckt im Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1903, S. 136), sowie die eingehenden Darlegungen von Dammé in "Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht" 1903, S. 7 ff.

Unter dem Korrektionswert des Quecksilbermaniskus ist bekanntlich jenes Volum (x) zu verstehen, welches einerseits durch die Oberfläche der Quecksilberkuppe, andererseits durch die auf den Scheitelpunkt der Quecksilberkuppe gelegte horizontale Ebene begrenzt wird (Fig. 1. I). Um die Höhe, welche dieses Volum als Säule in derselben Röhre besitzen würde, zu bestimmen, benützte Bunsen folgendes Verfahren¹⁾.

„Man füllt zu dem Behufe etwas Quecksilber in das mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrte Instrument (Eudiometer) und liest an der Oberfläche des Meniscus ab. Eine darauf über das Quecksilber gegossene Schicht verdünnter Sublimatlösung bewirkt nach einigen Augenblicken, daß das Quecksilber eine völlig horizontale Oberfläche annimmt. Der Raum, welcher zwischen der ersten Ablesung und der nun horizontal gewordenen Quecksilberoberfläche liegt, giebt jene constante Größe, welche . . . man den Korrektionswert des Meniscus nennen kann.“

Dieses Verfahren ist prinzipiell unbedingt richtig, da doch das Volumen x mit dem Volumen y (Fig. 1. II) gleich ist:

$$\begin{aligned} b-a &= x \\ b-a &= y \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} b-a &= x \\ b-a &= y \end{aligned}} \right\} x = y$$

Das von mir angewandte Verfahren ist im Prinzip mit dem Bunsenschen identisch, nur die Reihenfolge ist die umgekehrte: die Oberfläche des Quecksilbers ist erst flach, dann konvex. In der Zeitschrift für analytische Chemie (loc. cit.) beschrieb ich dies Verfahren wie folgt:

„Die verwendeten, unten zugeschmolzenen, kurzen Glasröhren waren am oberen Ende glatt geschliffen und an einem Stativ derart

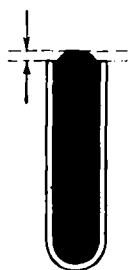


Fig. 2.

befestigt, daß ihr geschliffenes Ende in horizontaler Ebene liegt. Sodann wurden dieselben mit Quecksilber gefüllt, und auf das Quecksilber eine Platte aus Spiegelglas gedrückt. Nach behutsamem Entfernen der Platte wurde mittels der Mikrometerschraube des Kathetometers mehrere Male von rechts und links das Vorstehen der Quecksilberkuppe gemessen (s. Fig. 2).

Um den Scheitelpunkt der Quecksilberkuppe genau einstellen zu können, wurde auf das

Quecksilber eine Spur Zinnoberpulver gestreut. Auf diese Weise erhält man den in Millimetern ausgedrückten fraglichen Korrektionswert.“

Ich glaube, daß das von mir angewendete Verfahren präziser ist als das Bunsensche, da das Abplatten der Quecksilberkuppe zur vollkommenen Ebene meiner Erfahrung nach durch Quecksilberchloridlösung nicht stattfindet, eben weil das Quecksilber am Glase gleichzeitig anhaftet. Bezüglich dieser meiner Methode bemerkt H. Göckel in seiner Abhandlung: „Aus den so erhaltenen Höhenzahlen und den betreffenden Röhrendurchmessern 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 Schliffenebene des Röhrchens entspreche, was natürlich nicht der Fall ist.“

Es ist doch im Gegenteil evident, daß das Volumen des hervorragenden Teiles der Quecksilberkuppe mit dem Volumen des Luftkanals gleich ist, da doch der Luftkanal eben auf Kosten des hervorragenden Quecksilbers gebildet wurde, so daß das Volumen des Korrektionswertes wirklich „ohne weiteres“ berechnet werden konnte.

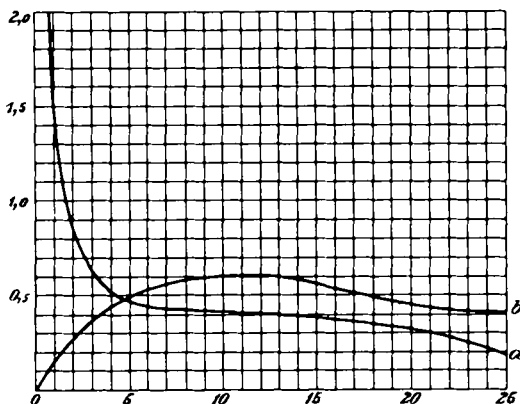


Fig. 3.

Wenn auch das durch mich angewandte Verfahren im Prinzip richtig ist, so folgt natürlich noch nicht, daß auch meine Bestimmungen die richtigen sind. Bevor ich meine diesbezüglichen neueren Versuchsergebnisse mitteile, sollen in erster Reihe die Zahlen H. Göckels mit den von mir früher gefundenen graphisch verglichen werden. Im beigefügten Koordinatensystem (Fig. 3) bedeuten die Abszissen die Röhrendurchmesser, die Ordinaten den Korrektionswert, beide in Millimetern ausgedrückt. Der Verlauf der Kurven ist ein ganz verschiedener. Während

¹⁾ Gasometr. Methoden II. Aufl. S. 36.

der Korrektionswert nach Verlauf meiner Kurve (b) bei dem Röhrendurchmesser 0 auch 0 ist, wäre derselbe nach der Göckelschen Kurve (a) ∞ , was doch unmöglich ist. In einer Thermometerröhre ist doch die Höhe der Quecksilberkuppe fast 0, wogegen nach dem Verlauf der Göckelschen Kurve das Quecksilber nadelförmig in die Thermometerröhre hineinragen müßte. H. Göckel gibt in der seiner Abhandlung beigefügten Tabelle für ein Rohr von 1 mm als Korrektionswert des Quecksilbers 1,66 mm an, die Höhe der Quecksilberkuppe würde also ca. 3 mm betragen. In einer Röhre von 1 mm werden wir die Höhe der Quecksilberkuppe mit freiem Auge auf $\frac{1}{3}$ mm schätzen, so daß bezüglich dieser Röhrenweite H. Göckel einen ca. zehnmal zu großen Wert erhielt. Dies ist auch aus der beigefügten Reproduktion eines mit X-Strahlen erhaltenen photographischen Schattenbildes ersichtlich (Fig. 4); der Durch-



Fig. 4.

messer des abphotographierten, etwas Quecksilber enthaltenden Glasröhrchens betrug 1,14 mm; die Aufnahme besorgte gütigst Herr Dr. Karl Kiss. Warum H. Göckel für enge Röhren viel zu große Werte fand, liegt nach meiner Ansicht in der ganz unzweckmäßigen Konstruktion des verwendeten Apparates. Im Prinzip ist das Verfahren vollkommen richtig, jedoch wurde eigentümlicherweise als Verschuß ein Gummistöpsel von 25 mm Durchmesser gewählt. Die Versuchsanordnung ist eine solche, daß der Stöpsel anfänglich unter größerem, dann unter kleinerem Quecksilberdruck steht und dem entsprechend ungleich deformiert wird.

Die Versuchsanordnung bringt weiter mit sich, daß die Korrektionswerte auf diese Weise zu groß gefunden werden mußten. Bei weiteren Röhren aber fand H. Göckel auffallend kleine Werte, so daß auch noch ein anderer entgegengesetzter Fehler im Spiele ist; weiter unten soll noch darauf zurückgekommen werden, durch was die entgegengesetzte Abweichung bei weiteren Röhren erklärt werden könnte.

Aus dem bisher Gesagten folgt, daß die H. Göckelschen Bestimmungen sicher unrichtig sind; die Richtigkeit meiner Daten sollen folgende neue Messungen beweisen:

Diese neuen Messungen wurden mit kleinen, aus der Zeichnung ersichtlichen Glasgefäßen (Fig. 5) vorgenommen. Von möglichst gleichförmig weiten zentrischen Glasröhren verschiedenen Durchmessers wurden 1,5–2 cm lange Stückchen abgeschnitten, sodann dieselben im Universalfutter der Drehbank ge-

faßt und an beiden Seiten, zur Achse genau vertikal, mit Schmirgel und Terpentinöl glatt geschliffen. Die so erhaltenen Glasringe wurden mit Kanadabalsam auf Spiegelglasplättchen gekittet. Aus den so erhaltenen Glasgefäßen wurde der im Innern vorstehende Balsam nach dem Erhärten, erst durch Wegkratzen, sodann mit einem weichen Tuche, das mit Weingeist benetzt war, vollständig entfernt. Die Höhe dieser Gefäße wurde bei starker Vergrößerung mit dem Kathetometer einige Male genau bestimmt, und zwar auf die Weise, daß die Höhen rechts und links von der Glasplatte aus gemessen wurden, ebenso auch nachdem das Ge-

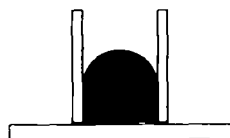


Fig. 5.

fäß 180 Grade gewendet wurde; die Gefäße standen dabei auf einer Nivellierplatte, die vermittle einer Dosenlibelle in genau

wagerechte Lage gebracht wurde. Die Mittelwerte aller Messungen wurden dann als Höhe der Gefäße in Rechnung gesetzt. Die vollständig reinen Gefäße wurden jetzt gewogen und mit Quecksilber bis zum Überlaufen gefüllt, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß keine Luftblasen zurückbleiben. Die Luft haftet am hartnäckigsten in der Ecke, wo der Glasring den Boden berührt, kann aber durch Kratzen mit einer Federspule leicht vollständig entfernt werden. Nachdem nach längerem Stehen das Quecksilber die Temperatur der Umgebung angenommen, wurde eine Spiegelglasplatte aufgedrückt, nachher behutsam entfernt. Die außen am Gefäße haftenden Quecksilbertropfen wurden mit der Fahne einer Feder vollständig weggekehrt, endlich das Gewicht bestimmt, woraus das genaue Volumen des Gefäßes und, da die Höhe bekannt ist, auch der Durchmesser desselben sich ergibt.

Um mit diesen Glasgefäßen den Korrektionswert des Quecksilbermeniskus zu bestimmen, wurden in dieselben verschiedene Mengen reinen trockenen Quecksilbers gegeben, gewogen, dann die Höhen der Quecksilbersäulen genau bestimmt. Besonderes Gewicht ist darauf zu legen, daß man mit dem Fadenkreuze des Kathetometers wirklich den höchsten Punkt der Quecksilberkuppe einstellt. Bei Röhren bis zu 15 mm genügt es, eine Blende aus schwarzem Glanzpapier anzuwenden und dieselbe möglichst nahe zur Quecksilberkuppe zu rücken, sodaß man nur eben noch zwischen der Blende und der Quecksilberkuppe durchsieht. Bei noch weiteren Röhren versagt oft auch dieser Kunstgriff, wenn die Messungen bei zerstreutem Tageslichte vorgenommen werden.

Am allersichersten geht man vor, wenn man mit einem Glasstäbchen erst Zinnoberpulver, sodann die Quecksilberkuppe berührt; die auf diese Weise aufs Quecksilber gelangte Zinnoberspur (0,1 mg) genügt, um auch bei weiten Röhren die Quecksilberkuppe genau einstellen zu können. Ich konnte bei weiteren Röhren oft beobachten, daß man ohne Zinnoberpulver den höchsten Punkt der Quecksilberkuppe unrichtig findet, da nach Aufstreuen des Zinnobers ca. 0,1 mm oder auch höher ein scheinbar in der Luft schwebender Bogen erscheint, der die Grenze der Quecksilberkuppe genau markiert. Ich vermute, daß H. Göckel bei seinen Messungen dies außer acht ließ, womit dann leicht erklärt werden könnte, warum seine auf weite Röhren bezüglichen Werte so klein sind.

Durchmesser der Röhre mm	Korrektionswert des Quecksilbermeniskus		
	g	mm	mm
2,45	0,0205	0,320	0,315
	0,0200	0,313	
	0,0216	0,337	
	0,0196	0,306	
	0,0198	0,309	
	0,0195	0,305	
3,87	0,0638	0,400	0,407
	0,0641	0,402	
	0,0649	0,407	
	0,0665	0,417	
	0,0658	0,413	
	0,0642	0,403	
8,29	0,4222	0,578	0,571
	0,4225	0,579	
	0,4080	0,559	
	0,4197	0,575	
	0,4213	0,577	
	0,4072	0,557	
9,68	0,574	0,575	0,581
	0,591	0,592	
	0,585	0,586	
	0,583	0,584	
	0,574	0,575	
	0,571	0,572	
14,36	1,373	0,625	0,608
	1,387	0,632	
	1,326	0,604	
	1,366	0,623	
	1,305	0,594	
	1,252	0,570	
16,87	1,658	0,548	0,573
	1,640	0,542	
	1,689	0,558	
	1,831	0,604	
	1,748	0,577	
	1,850	0,611	
25,91	2,93	0,410	0,401
	2,76	0,386	
	2,76	0,386	
	3,01	0,421	
	2,81	0,393	
	2,94	0,411	

Hat man die Höhen der Quecksilbersäulen bestimmt, so läßt sich der Wert der

Meniskuskorrektion leicht berechnen. Diese kleinen Gefäße können nämlich ohne merklichen Fehler ihrer ganzen Höhe nach gleich weit gesetzt werden, sodaß aus dem Quecksilberinhalte des betreffenden Gefäßes und aus dessen Höhe sich auf einfachste Weise ergibt, wie viel Quecksilber bis zur Höhe der Quecksilbersäule ginge, wenn das Quecksilber eine horizontale Ebene bilden würde. Die Differenz des so berechneten Quecksilbergewichtes und des gefundenen kleineren gibt den Korrektionswert dem Gewichte nach, woraus dann das Volumen der Meniskuskorrektion und, da der Durchmesser der Röhre bekannt ist, die Meniskuskorrektion auch der Höhe nach berechnet werden kann.

Die Resultate der Messungen, die in der Nähe von 20° C. ausgeführt wurden, enthält vorstehende Tabelle.

Vergleichen wir nun die jetzt gefundenen Werte mit jenen Werten, die ich früher in einer Tabelle (loc. cit.) als Korrektionswerte des Quecksilbermeniskus angegeben habe:

Durchmesser der Röhre mm	jetzt gefunden mm	früher angegeben mm	Differenz mm
2,45	0,315	0,317	0,002
3,87	0,407	0,450	0,043
8,29	0,571	0,586	0,015
9,68	0,581	0,607	0,026
14,36	0,608	0,569	0,039
16,87	0,573	0,513	0,060
25,91	0,401	0,390	0,011

Die nach zwei ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werte differieren also voneinander nur sehr wenig, woraus man auf die Genauigkeit der Bestimmungen schließen kann. Als endgültige Zahlen sollen die Mittelwerte der früher (a) und der jetzt gefundenen Werte (b) gesetzt werden:

Durchmesser der Röhre		Korrektionswert	
a) 2,21 mm	2,33 mm	0,294 mm	0,305 mm
b) 2,45 -		0,315 -	
a) 3,91 -	3,89 -	0,458 -	0,432 -
b) 3,87 -		0,407 -	
a) 8,33 -	8,31 -	0,586 -	0,579 -
b) 8,29 -		0,571 -	
a) 9,62 -	9,65 -	0,606 -	0,593 -
b) 9,68 -		0,581 -	
a) 15,26 -	14,81 -	0,548 -	0,578 -
b) 14,36 -		0,608 -	
a) 15,26 -	16,07 -	0,548 -	0,561 -
b) 16,87 -		0,573 -	
a) 25,34 -	25,63 -	0,394 -	0,398 -
b) 25,91 -		0,401 -	

H. Göckel bemerkt in seiner Abhandlung, daß die mit Wasser benetzten Menisken „bedeutend höher“ sind als die trockenen. Um den Korrektionswert der benetzten Menisken zu erfahren, wurde in die kleinen Gefäße erst trockenes Quecksilber gegeben,

der höchste Punkt der Quecksilberkuppe genau visiert, sodann auf das Quecksilber destilliertes Wasser geschichtet und die Meniskuserhebung mit der Mikrometerschraube des Kathetometers direkt gemessen. Die Ergebnisse (Mittelwerte mehrerer Messungen) waren folgende:

Durchmesser der Röhre	Meniskuserhebung
2,45 mm	0,08 mm
14,36 -	0,15 -
25,91 -	0,13 -

Um also die Korrektionswerte der befeuchteten Menisken zu erhalten, sind zu den trockenen noch diese Werte hinzu zu addieren. In folgender Tabelle sind die durch graphische Interpolation erhaltenen Korrektionswerte zusammengestellt:

*Korrektionswert des Quecksilbermeniskus bei 20° C.
(Fehler wahrscheinlich kleiner als $\pm 0,05$ mm.)*

Durch- messer d. Röhre mm	für trockenes Queck- silber		für benetztes Queck- silber	
	mm	ccm	mm	ccm
1	0,14	0,00011	0,17	0,00013
2	0,27	0,00085	0,34	0,00107
3	0,36	0,00255	0,45	0,00318
4	0,44	0,0055	0,54	0,0068
5	0,49	0,0096	0,60	0,0118
6	0,53	0,0150	0,65	0,0184
7	0,56	0,0216	0,69	0,0266
8	0,58	0,0292	0,71	0,0357
9	0,59	0,0375	0,73	0,0464
10	0,60	0,0471	0,74	0,0581
11	0,60	0,0570	0,75	0,0713
12	0,60	0,068	0,75	0,085
13	0,59	0,078	0,74	0,098
14	0,58	0,089	0,73	0,112
15	0,57	0,101	0,72	0,127
16	0,56	0,113	0,71	0,143
17	0,55	0,125	0,70	0,159
18	0,53	0,135	0,68	0,173
19	0,52	0,147	0,67	0,190
20	0,50	0,157	0,65	0,204
21	0,49	0,170	0,63	0,218
22	0,47	0,179	0,61	0,232
23	0,45	0,187	0,59	0,245
24	0,43	0,195	0,56	0,253
25	0,41	0,201	0,54	0,265

Die Korrektionswerte des trockenen Quecksilbermeniskus wurden noch weiterhin kontrolliert, und zwar nach derselben Methode, die H. Göckel bei seinen Messungen verwendete, mit dem Unterschiede, daß kein Gummistöpsel zur Verwendung kam, sondern an das Glasrohr ein in dünner Spitze endender Hahn einfach angeschmolzen wurde. Der Apparat wurde mit Quecksilber von unten aus gefüllt, indem er mit einer Kautschukröhre verbunden wurde, welche mit einem Quecksilber enthaltenden Gefäße kommunizierte. Nachdem das Volumen bis zur Marke einige Male bestimmt war, wurde die Glasröhre am unteren Teile abgeschnitten, die kleine Öffnung geschlossen und die noch

nötigen Volumbestimmungen im umgekehrten Rohre vorgenommen. Es zeigte sich ferner weniger praktisch, die als Marke dienende Linie ohne Unterbrechung um das Glasrohr herum anzubringen, da sonst, eben wenn man die Quecksilberkuppe genau einzustellen hat, deren höchster Punkt durch die Marke verdeckt wird. Läßt man jedoch die Marke auf einer kurzen Strecke unterbrechen, so kann man durch Visieren mit dem Fadenzkreuze des Kathetometers den höchsten Punkt der Quecksilberkuppe ziemlich genau im Mittel der ca. 0,1 mm breiten Linie einstellen. Es wurden selbstverständlich entsprechende Blenden angewendet, bei der weitesten Röhre durch deren enge Öffnung auch eine Spur Zinnober auf das Quecksilber gestreut. Es wurden folgende Daten erhalten:

Durchmesser der Röhre mm	Der doppelten Korrektion entspr. Quecks.-Menge g	Meniskuskorrektion mm
2,48	0,0353	0,270
	0,0351	0,268
	0,0355	0,271
10,90	1,385	0,548
	1,388	0,549
	1,402	0,555
23,76	4,60	0,383
	4,86	0,405
	4,58	0,381

Diese Zahlen stimmen auch ganz gut mit den Zahlen der Tabelle, doch ist diese Methode weniger genau als die zur Bestimmung der Korrektionswerte benutzten Verfahren, da man mit dem Kathetometer ohne Verwendung einer Marke genauer abliest; die Methode bietet aber immerhin den Vorteil, daß man auch mit einem gewöhnlichen Fernrohr ablesen kann.

Im zweiten Teile meiner Arbeit teile ich meine Versuche bezüglich der Bestimmung der Korrektionswerte der Wasser-menisken mit. Die Bestimmungen wurden mit den weiter oben beschriebenen jetzt schon kalibrierten Glasgefäßchen (Fig. 5) vorgenommen, und zwar in ähnlicher Weise wie die Bestimmung der Quecksilberkorrektionswerte²⁾. Besonderes Gewicht wurde auf die Reinheit der Gefäße gelegt. Die Seitenwände der früher trocken gewogenen Gefäße wurden mit einer Gansfeder, die mit verdünnter Natronlauge benetzt war, längere Zeit hindurch

²⁾ Diese Gefäßchen eignen sich selbstverständlich auch zur Bestimmung der Meniskuskorrektionswerte anderer Flüssigkeiten. Bei solchen Flüssigkeiten, die Kanadabalsam lösen, werden die Glasringe mit Paraffin, Gummi resp. Chromgelatine auf die Glasplättchen gekittet.

energisch gerieben, darauf die Gefäße mit Wasser einige Male ausgespült, endlich bis etwa zur Hälfte mit reinstem destillierten Wasser gefüllt. Das mit einem weichen Tuche äußerlich abgewischte Gefäß wurde nun auf etwa 15 Minuten in einen Exsikkator gestellt, damit das an der inneren Röhrenwandung haftende Wasser verdampfe, und nachdem es mit einem kleinen Glasplättchen bedeckt war, die nötigen Gewichts- und Höhenmessungen vorgenommen.

Durchmesser der Röhre mm	Korrektionswert des Wassermeniskus		
	ccm	mm	mm
2,45	0,0017	0,360	0,395
	0,0018	0,381	
	0,0020	0,424	
	0,0019	0,402	
	0,0020	0,424	
3,87	0,0018	0,381	0,567
	0,0065	0,553	
	0,0064	0,544	
	0,0069	0,587	
	0,0067	0,570	
8,29	0,0066	0,561	0,909
	0,0069	0,587	
	0,0492	0,918	
	0,0493	0,915	
	0,0490	0,909	
9,68	0,0496	0,920	0,942
	0,0489	0,907	
	0,0480	0,891	
	0,0701	0,952	
	0,0700	0,951	
14,36	0,0686	0,932	1,156
	0,0698	0,948	
	0,0698	0,948	
	0,0676	0,918	
	0,1884	1,163	
16,87	0,1879	1,160	1,114
	0,1845	1,138	
	0,1884	1,163	
	0,1880	1,160	
	0,1864	1,151	
25,91	0,2422	1,083	0,912
	0,2443	1,093	
	0,2420	1,083	
	0,2523	1,123	
	0,2572	1,151	
	0,2560	1,148	
	0,4723	0,895	
	0,4860	0,922	
	0,4977	0,944	
	0,4651	0,882	
	0,4754	0,899	
	0,4905	0,930	

Der tiefste Punkt des Wassermeniskus ist bei Benützung von entsprechenden Blenden ohne andere Hilfsmittel immer leicht einzustellen, trotzdem sind die Bestimmungen dieser Korrektionswerte ziemlich schwierig, da dieselben nur dann richtig ausfallen, wenn das Wasser an der Glaswandung vollkommen haftet. Waren die Gefäße auch noch so rein gewaschen, sind dieselben aber einmal trocken

geworden, so haftet das Wasser nicht mehr tadellos an der Glaswandung, was man daran erkennt, daß die Berührungslinie des Wassers mit dem Glase nicht gerade, sondern zackig ist. Das endgültige letzte Reinigen der Gefäße kann besser mit mechanischen, als mit chemischen Mitteln vorgenommen werden. Die Korrektionswerte des Wassermeniskus werden auch durch in der Luft enthaltene Dämpfe, Staub, Tabakrauch etc. bedeutend beeinflusst, sodaß man die Oberfläche des Wassers auch vor derartigen Verunreinigungen sorgsam hüten muß.

Die Resultate der Messungen (in der Nähe von 20° C. ausgeführt) sind in vorstehender Tabelle verzeichnet.

Aus diesen Bestimmungen wurden die Korrektionswerte für die dazwischen liegenden Röhrenweiten durch graphische Interpolation gewonnen; beim Zeichnen der Kurve wurden folgende Zahlen (die ersten drei sind Mittelwerte) benutzt:

Röhrenweite	Korrektionswert
3,16 mm	0,481 mm
8,99 -	0,926 -
15,62 -	1,135 -
25,91 -	0,912 -

Auf Grundlage dieser Zahlen gelangt man zur folgenden Tabelle:

Korrektionswert des Wassermeniskus bei 20° C.
(Fehler wahrscheinlich kleiner als ± 0,1 mm.)

Durchmesser der Röhre mm	Korrektionswert	
	mm	ccm
1	0,17	0,00013
2	0,32	0,00101
3	0,45	0,00318
4	0,56	0,0070
5	0,65	0,0128
6	0,73	0,0206
7	0,80	0,0308
8	0,86	0,0432
9	0,93	0,0592
10	0,99	0,0778
11	1,04	0,0988
12	1,08	0,122
13	1,10	0,146
14	1,12	0,172
15	1,14	0,201
16	1,13	0,227
17	1,12	0,254
18	1,11	0,283
19	1,10	0,312
20	1,08	0,339
21	1,05	0,364
22	1,03	0,392
23	1,00	0,415
24	0,97	0,439
25	0,94	0,461

Im folgenden sollen nun einige Werte H. Göckels mit den meinen verglichen werden:

Röhrenweite	Korrektionswert nach H. Göckel	Korrektionswert nach meinen Bestimmungen
mm	mm	mm
1	1,35	0,17
4	0,57	0,56
10	0,92	0,99
15	0,97	1,14
20	0,87	1,08
25	0,82	0,94

Wie ersichtlich, stimmen die Werte H. Göckels mit meinen von 4 mm Röhrenweite an so ziemlich, für ganz enge Röhren fand dagegen H. Göckel bedeutend größere Werte. Ich glaube jedoch bestimmt behaupten zu können, daß bezüglich ganz enger Röhren auch diese Werte H. Göckels viel zu groß sind. Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich wieder leicht überzeugen, wenn man den Wassermeniskus in einer 1 mm weiten Röhre

beobachtet. Man wird die Höhe desselben mit freiem Auge auf einige Zehntel mm schätzen; nach Göckel sollte dieselbe fast 3 mm betragen.

Bei der Ausführung der Messungen waren mir die Herren Drd. Ernst Gschwindt und Drd. Wilhelm Krausz behilflich, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Würde Herr Dr. Heinrich Göckel die Güte haben, mit seinem Apparate einige Neubestimmungen vorzunehmen, jedoch dabei den Gummistöpsel weglassen und die Meßröhre direkt an den übrigen Teil des Apparates anschmelzen, ferner für die richtige Ablesbarkeit der höchsten resp. tiefsten Punkte der Menisken Sorge tragen, so glaube ich, daß innerhalb der Fehlergrenzen das Ergebnis mit meinem identisch sein wird.

Referate.

Anorganische Chemie.

H. Ramsay. Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen. (Z. physikal. Chem. 47, 74.)

Bei einem im größeren Maßstabe angestellten Versuch wurden mit Hilfe der Hampson-Maschine bei einem Druck von 190 Atmosphären von 191,1 kg gasförmiger Luft 11,4 kg, also rund 6 Proz. verflüssigt. Es war wahrscheinlich, daß Argon sich in dem verflüssigten Anteil anreichern würde, da sein Siedepunkt 86,9° (der absoluten Temperaturskala) dem des Sauerstoffs 90,5° erheblich näher liegt als dem des Stickstoffs 77,54°. In der Tat wurde nachgewiesen, daß der Argongehalt der flüssigen Luft dem der gasförmigen gegenüber nahezu verdoppelt erscheint, denn die letztere enthält auf 1 g nur 0,0129 g Argon, während die gleiche Menge flüssige Luft 0,02312 g enthält. Man konnte deshalb annehmen, daß die wesentlich höher siedenden Gase Krypton und Xenon bei der Luftverflüssigung vollständig in das flüssige Produkt übergehen würden und daß man eine starke Konzentration derselben erreichen würde, wenn man eine größere Quantität flüssiger Luft nach erfolgter Vergasung von neuem verflüssigen würde. Die in dieser Richtung vom Verf. angestellten Versuche sind aber durch einen unglücklichen Zufall mißlungen.

Es wurde dann eine Quantität von ca. 11 kg flüssiger Luft durch Sieden unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen (ca. 200 ccm) konzentriert, wobei die durch die Druckverminderung bewirkte Herabsetzung der Siedetemperatur dazu dienen sollte, den Dampfdruck von Krypton und Xenon zu erniedrigen. Verluste von Krypton und Xenon sind beim Absieden der flüssigen Luft auch bei vermindertem Druck möglich, und ihre

Größe ist nicht zu bestimmen; es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß sie beträchtlich sind, da bei der erzeugten Siedetemperatur von -195° der Dampfdruck des Kryptons nur 2,8 mm, der des Xenons nur 0,02 mm beträgt. (Der Schmelzpunkt des Kryptons ist -169° , der des Xenons -140° , die Siedepunkte bei Atmosphärendruck sind $-151,7^{\circ}$ (Kr) und $-109,1^{\circ}$ (X).) Der Rückstand wurde darauf ebenfalls vergast und die Gase zur Abscheidung von Sauerstoff durch ein mit reduziertem, auf starke Rotglut erhitztem Kupfer gefülltes Eisenrohr geleitet. Nach Passieren des letzteren betrug das Gesamt-Volumen noch 50 Liter.

Die erhaltenen 50 Liter Sauerstoff-freies Gas wurden zur Entfernung des Stickstoffs über rotglühende Magnesium-Kalkmischung geleitet. Es hinterblieben dann 12,5 Liter rohes Argon, welche in einer Kugel verflüssigt wurden, die durch unter vermindertem Druck siedende flüssige Luft gekühlt wurde. Das verflüssigte Argon wurde dann wieder vorsichtig vergast und die zuletzt destillierten 1500 ccm methodisch fraktioniert. Es wurde schließlich eine Fraktion von der Dichte 21,31 erhalten, welcher eine Zusammensetzung von 93,5 Proz. Argon und 6,5 Proz. Krypton entspricht, eine zweite von der Dichte 39,43, entsprechend 6,6 Proz. Argon und 93,4 Proz. Krypton und eine zum Erstarren gebrachte dritte Fraktion, welche, wie die spektroskopische Untersuchung zeigte, frei von Krypton war und wohl aus reinem Xenon bestand.

Die Gewichtsbestimmungen ergaben auf Luft bezogen folgende Resultate:

191 kg gasförmige Luft lieferten 11,3 kg flüssige Luft, 21,3 g Argon, 0,0028 g Krypton und 0,0005 g Xenon. Krypton ist in gasförmiger Luft zu 0,000014, Xenon zu 0,000026 Gewichtsprozenten enthalten. Gasförmige Luft enthält 0,0118 Proz., flüssige 0,1885 Proz. Argon.