

bleibt die Trioxy-glutarsäure zurück. Schöne Tafeln aus Aceton, die bei 150° schmelzen (E. Fischer 152°).

$C_5H_8O_7$. Ber. C 33.33, H 4.44.
Gef. » 33.42, » 4.72.

Mit Natriumamalgam reduziert, bildet sie glatt Glutar'säure. Kleine, monokline Täfelchen aus Alkohol und Chloroform, die bei 97—98° schmelzen.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 45.41, » 6.12.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Liverpool. Runcorn Research Laboratories School of Tropical Medicine.

168. H. v. Wartenberg: Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen.

(Eingegangen am 17. März 1909; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist mitunter erwünscht, das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten zu messen, von denen nur sehr kleine Mengen (einige Kubikmillimeter) zur Verfügung stehen. Da, soweit bekannt¹⁾, bisher eine entsprechende Methode fehlte, wurde versucht, die Nernstsche Mikrowage²⁾ hierfür anzuwenden, und es sollen im Folgenden einige Experimente beschrieben werden, die auf Veranlassung und nach Vorschlägen von Hrn. Prof. Nernst zu diesem Zweck angestellt sind.

Als Hindernis zeigten sich zunächst die Capillarkräfte, die bei Gewichten von einigen Milligramm von der Größenordnung der zu messenden Massenkräfte werden. An ihnen scheiterte z. B. der naheliegende Gedanke, den in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden großen Auftrieb eines 3—4 mm großen Glaskügelchens zu messen. Die Kugel wurde an einem 0.02 mm dicken Kokonfaden aufgehängt und der Ausschlag der Mikrowage beobachtet, wenn sie in Äther und wenn sie in Wasser tauchte. Hierbei schwebte das Kügelchen etwa 2—3 cm unter einer mehrere Quadratcentimeter großen Flüssigkeitsfläche. Trotzdem ergab die geringste Verunreinigung dieser Fläche bedeutende Ausschlagsänderungen durch Beeinflussung des Kokonfadens. Bei Wasser genügte z. B. ein Tropfen Äther, ja, das bloße Aufflie-

¹⁾ Kürzlich ist von E. Fischer (Berl. Akad. 1908, I, 552) eine Messungsmethode für 0.1 ccm beschrieben worden.

²⁾ Nernst und Riesenfeld, diese Berichte 36, 2086 [1903].

Benutzen von Ätherdampf zu einer scheinbaren Auftriebsänderung von ca. 10%. Bei sehr kleinen Flüssigkeitsbehältern, worin die Flüssigkeit mit konkaver Oberfläche stand, wurde das Kügelchen an die Wand gedrückt und eine Messung unmöglich. Es wurde daher zu dem Pyknometer-Prinzip übergegangen. Ein kleines Glaskölbchen (Fig. 1a), in dessen Hals einige Marken eingeritzt waren, wurde an dem Wagebalken aufgehängt. Sein Volumen (ca. 4 cmm) war durch Probieren so abgemessen, daß der Zeiger der Wage auf Teilstrich 0 stand, wenn das Kölbchen mit Äther und auf 10, wenn es mit Chloroform gefüllt war. Auf diese Weise wurde fast die ganze Skala der

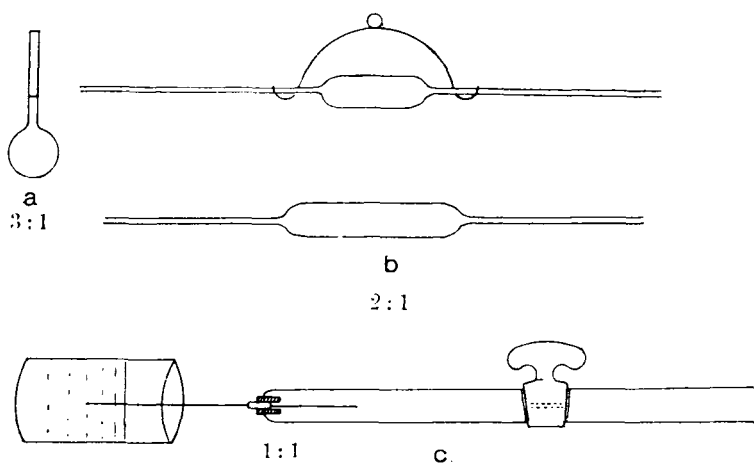


Fig. 1.

Wage ausgenützt zur Messung der Differenz der spezifischen Gewichte von Äther und Chloroform (0.7—1.5), also eine viel genauere Messung erzielt, als wenn die Gewichts-differenz zwischen dem leeren und gefüllten Kölbchen gemessen wäre. Das Kölbchen wurde mittels einer ca. $\frac{1}{4}$ mm dicken Glascapillare gefüllt bis zu einer Marke. Aber auch diese Methode versagte. Einmal mißlang es meistens, das Kölbchen ohne Luftblase zu füllen, da die Flüssigkeit sich in den capillaren Hals hineinzog, ehe der Bauch vollgelaufen war. Dann aber verdunstete die Flüssigkeit trotz Aufsetzen eines leichten Stöpsels leicht während des Wägens, und schließlich war der Meniscus bei erneuerten Füllungen nicht bis auf $\frac{1}{100}$ mg genau auf die Marke einzustellen.

Befriedigendere Resultate ergab schließlich folgende einfache Methode. Die Flüssigkeit wurde in einem pipettenartigen, in horizon-

taler Lage an einem Drahtbügel an der Wage aufhängbaren Gefäß gewogen (Fig. 1b). Zum Füllen wurde die Pipette mit einer Pinzette in ein mit Gummi ausgefüttertes Hahrohr (Fig. 1c) gesteckt und dann die Flüssigkeit vorsichtig eingesaugt, bis der Körper gefüllt war; die Capillare sog sich dann selber voll. Die Capillaren hatten ein paar hundertstel Millimeter Lumen und waren an den Enden besonders fein ausgezogen. Die Kapazität war wiederum so bemessen, daß der Zeiger der Mikrowage über fast die ganze Skala ausschlug, wenn die Pipette erst mit der leichtesten und dann mit der schwersten Flüssigkeit gefüllt war. Das Gewicht der Pipette mit der leichtesten Flüssigkeit wurde natürlich durch Anhängen von Drahtbügeln an dem anderen Wagenarm ausbalanciert. Wenn man spezifische Gewichte in kleinerem Intervall bestimmen will (etwa Salzlösungen vom spez. Gewicht 1—1.3), kann die Pipette und damit die Empfindlichkeit der Methode größer gemacht werden, natürlich nur in den Grenzen der Tragfähigkeit der Wage. Durch Wägen einiger Flüssigkeiten von bekannter Dichte wird dann die Skala direkt in spezifischen Gewichten geeicht, so daß aus einer Kurve zu jedem Skalenteil das spezifische Gewicht abzulesen ist. Bei dieser Methode bleiben noch zwei Übelstände: erstens, daß einige Flüssigkeiten, wie z. B. Äther, trotz der engen Capillaren ziemlich rasch und sichtbar eindunsten, wodurch der Vorzug dieser Methode beeinträchtigt wird, bequem ein bestimmtes Volumen zu wägen. Einschließen der Pipette in ein feines verschließbares Röhrchen oder Verstopfen der Enden mit Kämpchen macht die Pipette trotz leichtester Ausführung (0.1 g) schon zu schwer für die Mikrowage, so daß man sich mit der offenen Pipette behelfen mußte. Bei Wasser und dergl. fällt dieser Umstand weg, dafür bleibt aber an der Oberfläche des Glases beim Eintauchen Feuchtigkeit hängen, so daß man bei mehrfach wiederholten Wägungen ein etwas verschiedenes Gewicht erhält, da diese Spuren sich nicht gut völlig gleichmäßig abwischen lassen.

Die Anwendung dieser Methode, zunächst die Aufnahme von Eichkurven, möge nun an einigen Beispielen erläutert werden:

1. In einer kleinen Pipette (Fig. 1b), die leer 0.009 g wog und ca. 4 mm faßte, wurden Äther (spez. Gewicht 0.717), Wasser (1.000), verdünnte Schwefelsäure (1.272) und Chloroform (1.486) gewogen. Nach Schluß einer solchen Reihe wurde Äther noch einmal gewogen, um den Nullpunkt der Wage zu kontrollieren. Vor Füllung mit einer neuen Flüssigkeit wurde die Pipette sorgfältig gereinigt und vorgespült. Die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten wurden mit einem Aräometersatz bestimmt, der mit einer Mohrschen Wage kontrolliert war. Tab. 1 gibt 3 Beobachtungsreihen wieder, in denen bei jeder Flüssig-

keit die alle 15 Sek. abgelesenen Zeigerausschläge der Wage vermerkt sind.

Tabelle 1.

	Äther	Wasser	Schwefelsäure	Chloroform	Äther
1.	3.73	7.09	—	12.43	3.73
	3.71	7.09	—	12.41	3.68
	3.68	7.09	—	12.40	3.62
	3.64	7.09	—	12.38	3.60
2.	3.82	7.07	10.12	12.31	3.82
	3.80	7.07	10.11	12.29	3.78
	3.76	7.07	10.11	12.26	3.74
3.	3.73	6.97	10.02	12.29	3.80
	3.69	6.96	10.01	12.28	3.75
	3.63	6.96	10.01	12.26	3.72

Wie zu sehen, nehmen die Ausschläge bei Äther und Chloroform infolge Verdunstung mit der Zeit ab, so daß nur die höchsten Werte, unmittelbar nach dem Aufhängen der Pipette abgelesen, brauchbar sind. Bei Wasser ist die Verdunstung unmerklich. In Fig. 2 sind in der fast geradlinigen Kurve I die Ausschläge als Ordinaten, die spezifischen Gewichte als Abszissen vermerkt. Die Schwankungen vom Mittelwert betragen ± 0.05 Skalenteile oder 0.005 im spez. Gewicht, d. h. der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung beträgt $\pm 0.5\%$. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, die Fehlergrenze herabzudrücken.

2. Weitere Versuche wurden mit einer größeren Pipette (Fig. 1b) gemacht, die leer 0.035 g wog und ca. 20 cmm faßte, und zwar mit Füllungen von Wasser (spez. Gewicht 1.000) und zwei verdünnten Schwefelsäuren (I = 1.272, II = 1.491).

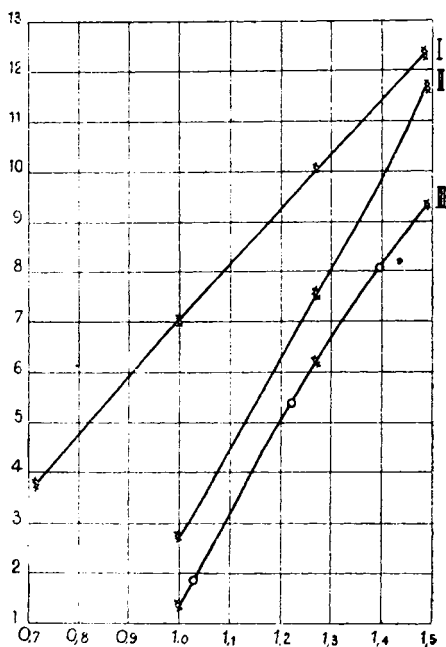


Fig. 2.

Das Intervall (1—1.5) war also kleiner und die Empfindlichkeit größer. Da sich die Wage kaum stärker belasten ließ, ergab diese Pipette auch die mit der vorhandenen Wage im Maximum zu erreichende Empfindlichkeit. Da ein »Gang« infolge Verdunstung nicht zu beobachten war, seien hier nur 3 Beobachtungsreihen mitgeteilt, die in Fig. 2 Kurve II dargestellt sind.

Tabelle 2.

	Wasser	Schwefelsäure		Wasser
		I	II	
1.	2.77	7.57	11.69	2.77
2.	2.63	7.50	11.62	2.78
3.	2.78	7.62	11.76	2.78

Die Schwankungen vom Mittelwert der fast geradlinigen Kurve ergeben eine prozentuale Genauigkeit von $\pm \frac{1}{4} \%$ des spez. Gewichts. Die Fehler dürften ausschließlich von den verschiedenen Mengen Wasser herrühren, die trotz Abwischens mit Fließpapier an den Pipettenschnäbeln hängen blieben.

Bei wäßrigen Lösungen läßt sich dieser Fehler übrigens noch vermindern durch schwaches Einfetten der Capillaren (Durchziehen zwischen etwas gefetteten Fingern), wie folgende Zahlen zeigen, die mit derselben Pipette wie vorhin, aber einem neuen Quarzfaden der Mikrowage erhalten sind (der alte Faden zerriß durch Unvorsichtigkeit), Kurve III.

Tabelle 3.

	Wasser	Schwefelsäure		Wasser
		I	II	
1.	1.30	6.18	9.34	1.30
2.	1.30	6.25	9.36	1.30
3.	1.30	6.21	9.34	1.40

Auf diese Weise läßt sich also die Genauigkeit auf fast 0.1 % treiben, wenn man das Mittel aus mehreren Wägungen nimmt.

Da die Dichteänderung mit der Temperatur bei Wasser ca. $\frac{1}{10} \text{‰}$, bei Äther 1.5 ‰ pro Grad beträgt, so ist der Umstand, daß man nicht genau über die Temperatur der Flüssigkeit in der Pipette orientiert ist, ohne wesentlichen Einfluß auf die erreichbare Genauigkeit, falls Eich- und Probenflüssigkeit, sowie die Wage in einem gleichmäßig temperierten Zimmer stehen.

Zum Schluß möge noch die Bestimmung einiger spezifischen Gewichte mitgeteilt werden, die mit der großen Pipette nach Kurve III eine Woche nach Aufnahme dieser Kurve gemacht sind. Es wurden möglichst verschiedenartige Flüssigkeiten gewählt und zwar Anilin, Glycerin, Chloroform-Alkohol-Gemisch. Die Dichten wurden erst mit der Mikrowage und dann mit dem Aräometer bestimmt, um so die Genauigkeit der Methode zu erläutern. Eine zunächst wie früher vorgenommene Eichung ergab als Ausschläge:

Wasser	Schwefelsäure I	II	Wasser
1.30	6.20	9.36	1.32

Die Empfindlichkeit der Wage war also konstant geblieben. Nun wurden mit jeder der erwähnten Flüssigkeiten drei vollständige Bestimmungen (neue Füllungen usw.) gemacht und hinter jeder noch einmal mit Wasser die Nulllage kontrolliert.

Tabelle 4.

				Spez. Gewicht		Differenz
				Mikrowage	Aräometer	
1. Anilin	1.87 1.85 1.90	Wasser	1.30	1.028	1.024	+ $\frac{1}{2}\%$
2. Glycerin	5.39 5.43 5.40	Wasser	1.30	1.225	1.225	0
3. Chloro- form- Alkohol	7.98 8.00 8.13	Wasser	1.30	1.398	1.403	— $\frac{1}{3}\%$

Aus den gefundenen Ausschlägen wurden nach Kurve III (die Kreispunkte) die spezifischen Gewichte ermittelt. Eine Aräometer-Bestimmung ergab dann die in der Tabelle verzeichneten Zahlen, die in befriedigender Übereinstimmung mit den mit der Mikrowage ermittelten stehen. Jede Messungsgruppe bei einer Flüssigkeit dauerte übrigens inkl. aller Vorbereitungen, wie Ausspülen usw., ca. 10 Minuten.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität.