4. *Ein Volumometer für große Temperaturintervalle; von L. Zehnder.*

Vor etwa zwei Jahren habe ich ein Volumometer für kleine Substanzmengen beschrieben¹⁾, mit dem sich verhältnismäßig recht gute Dichtebestimmungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausführen lassen. Durch kleine Abänderungen habe ich nunmehr das Volumometer so eingerichtet, daß es für Temperaturen von Null bis über 100° brauchbare Werte liefert. Es scheint sogar, daß dasselbe im Bereich aller Temperaturen, bei denen das zu benutzende Quecksilber den flüssigen Aggregatzustand behält, d. h. von $-38,8^{\circ}$ bis $+357^{\circ}$, Verwendung finden könne.

Das Prinzip der Volumenbestimmung eines Körpers bei von der Temperatur t_1 des Volumometers selber verschiedenen Temperaturen t ist das gleiche, wie es schon in meiner oben erwähnten Mitteilung beschrieben wurde. Der Wert des Volumens S des Körpers ist aber aus der dort abgeleiteten Formel (2a) zu berechnen, wenn während des ganzen Versuches der Barometerstand b sich nicht wesentlich ändert. Muß auf die Änderung des Barometerstandes Rücksicht genommen werden, so daß beim Eintauchen des Fläschchens von der Kapazität C unter die Quecksilberoberfläche der (reduzierte) Barometerstand b , dagegen bei der Druckmessung (h_1) im Volumometer der (reduzierte) Barometerstand b_1 ist, so erhält man statt jener Gleichung (1):

$$\frac{C - S}{V - S} = \frac{(b - h_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \alpha t_1)}$$

die neue:

$$(1a) \quad \frac{C - S}{V - S} = \frac{(b_1 - h_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \alpha t_1)},$$

worin $V - S$ wie in (1) das Volumen im Volumometer bezeichnet, in welches das Luftvolumen $C - S$ expandieren kann.

1) L. Zehnder, Ann. d. Phys. 10. p. 40. 1902.

Für große Temperaturdifferenzen muß auf die Änderung des Volumens S der Substanz und des Volumens C des Fläschchens bei den verschiedenen Temperaturen Rücksicht genommen werden. Entsprechen z. B. die Volumina C und S der Temperatur t , die Volumina V_1 und S_1 der Temperatur t_1 , so wird aus jener Gleichung (1):

$$(1b) \quad \frac{C - S}{V_1 - S_1} = \frac{(b_1 - h_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \alpha t_1)},$$

$$(1c) \quad S = C - \frac{(V_1 - S_1)(b_1 - h_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \alpha t_1)}.$$

Nachdem man das Volumen S_1 bei der allen folgenden manometrischen Messungen (h) zugrunde zu legenden Zimmertemperatur bestimmt hat, ist S die einzige und also ohne weiteres zu ermittelnde Unbekannte dieser Gleichung. Die Kapazität C des Fläschchens ist für die Temperatur t besonders zu bestimmen; mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases läßt sie sich aus der Kapazität für Zimmertemperatur näherungsweise berechnen. V_1 ist hier gleichbedeutend mit dem früheren Volumen V im Innern des Barometerrohres; den Index $_1$ habe ich nur beigesetzt, weil nunmehr alle Buchstaben ohne Index und ebenso alle mit Index zusammengehören, abgesehen vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der Luft.

Für die Volumenbestimmung bei verschiedenen Temperaturen t ist also die Aufgabe ganz einfach die, das Fläschchen mit der Substanz bei der betreffenden Temperatur t und bei dem gemessenen Druck b abzuschließen, dasselbe in das Volumometer einzuführen und die Einstellung und Druckablesung so auszuführen, wie es bereits in meiner früheren Mitteilung beschrieben wurde. Dort habe ich auf den Vorteil, namentlich in der einfachen Berechnung der Versuche, hingewiesen, der erreicht wird, wenn man die Temperatur des Volumometers t_1 genau gleich derjenigen des einzuführenden Fläschchens t macht. Dies läßt sich bei Zimmertemperatur leicht bewerkstelligen, wird aber um so unbequemer, je mehr die Temperatur t von der gewöhnlichen Zimmertemperatur t_1 abweicht. Viel einfacher ist das im folgenden beschriebene Verfahren:

In der nebenstehenden, der früheren Mitteilung entnommenen Abbildung des Volumeters (Fig. 1) wird an den obersten Teil seiner Röhre b ein erweitertes Glasrohrstück R (Fig. 2) angeblasen, mit Schliff und in diesen passendem hohlen Glasstöpsel s_3 . Der letztere wird, zur Verminderung seines Auftriebes, mit Quecksilber gefüllt. Sein gleichfalls ganz aus Glas hergestellter Stiel wird abgekröpft, wie die Figur zeigt. Dieser Stöpsel hat den Zweck, den längeren Bestand beträchtlicher Temperaturunterschiede zwischen dem im Gefäß R und dem in der Röhre b befindlichen Quecksilber zu ermöglichen. Vermöge des Abkröpfens jenes Stieles kann der Durchmesser des Gefäßes R klein gehalten werden. Das Fläschchen f mit der Substanz ist durch vier über federnde Stahldrähtchen geschobene Glasröhrchen wie in einer Führung festgehalten, wie es die Fig. 3 zeigt; in dieser Führung F kann es nach Belieben höher oder tiefer gestellt werden. Die Federung der Drähte ist so stark, daß das Fläschchen durch sein eigenes Gewicht in der Führung noch nicht herabgleitet. Vermittelt des Stöpsels s_1 , der in den Schliff s_1 der Volumeterröhre b paßt, wird das Fläschchen in der richtigen Lage festgehalten, so daß nur der oberste Teil desselben aus dem Quecksilber in die Luft herausragt, zur Ausgleichung des Luftdruckes im Innern des Fläschchens und im Außenraum. Auch der Stiel

Fig. 1.

des Stöpsels s_1 ist ganz aus Glas hergestellt; die beiden gegen-
einander federnden Halbringe HH (Fig. 4), in denen jene
federnden Stahldrähte diesen Stiel so, daß der
rung herausfällt. Un-
chen befindet sich das
mometers Th .

Die Temperaturän-
Gefäß R wird hervorge-

derung des Quecksilbers im
bracht durch Zufießen von

Fig. 2.

wärmerem bez. kälterem Quecksilber aus einer Eisenschale EE vermittelt einer in den Boden dieser Schale eingesetzten, bis auf den Grund des Gefäßes R reichenden engen Glasröhre. Die Weite dieser Röhre richtet sich nach der Schnelligkeit, mit der die Temperaturänderung bewirkt werden soll. In der Fig. 2 ist Zufluß von erwärmtem Quecksilber dargestellt. Das durch den Bunsenbrenner B erwärmte Quecksilber fließt am Boden des Gefäßes R in dieses hinein und fällt über einen Ausguß in die Porzellanschale P . Von Zeit zu Zeit wird die letztere, nachdem sie durch eine Reserveschale ersetzt ist, in den Trichter T entleert, so daß dasselbe Quecksilber immer wieder durch den Apparat hindurchfließen muß. Die Ausflußöffnung des Trichters T ist so eng gemacht, daß das Quecksilber ebenso langsam in die Schale E hineinfällt, wie es aus dieser in das Gefäß R hinüberfließt. Dadurch wird ein Zufluß von möglichst gleichtemperiertem Quecksilber bewirkt. Mittels des Quetschhahnes Q kann die Flammenhöhe des Bunsenbrenners in der gewünschten Weise reguliert werden.

Ein Asbestschirm AA hält die direkte Wärmestrahlung vom Volumometer ab. Denn namentlich der unterhalb des Schliffes s_1 befindliche Teil des Volumometers soll durchweg möglichst gleichmäßige Temperatur bewahren. Auf das Rohr b ist noch eine Pappschale D aufgeschoben, die ein Zubodenfallen des Fläschchens f verhütet, wenn dasselbe beim Einbringen in die Führung der Glasröhrchen aus der Pinzette, mit der es allein angefaßt werden darf, zufällig einmal herausfallen sollte.

Der Gang der Versuche, z. B. bei hoher Temperatur, ist nun folgender: Der Stöpsel s_3 wird in seinen Schliff gesteckt, nachdem das Gefäß R ganz mit (luftfreiem) Quecksilber gefüllt ist. Das mit der einzuführenden Substanz gefüllte Fläschchen f wird dann von oben her in seine Führung F eingeschoben und mit dem Stöpsel s_1 so tief in das Quecksilber hineingedrückt, daß durch seinen Schliff hindurch eben noch die in seinem Innern befindliche Luft mit der äußeren Luft kommunizieren kann. Diese Kommunikation muß auch beim höchsten Stand des Quecksilbers im Gefäß R , unmittelbar vor seinem Abfließen durch den Ausguß, erhalten bleiben; andererseits muß aber die ganze im Fläschchen befindliche Luft noch

unter der Quecksilberoberfläche sich befinden, damit sie möglichst genau die Temperatur des Quecksilberbades annimmt. Nun wird das Thermometer *Th* in das Quecksilberbad eingehängt, so daß sein Quecksilbergefaß möglichst nahe dem Fläschchen und in gleicher Höhe mit demselben steht. Dabei wird etwas Quecksilber in die Porzellanschale *P* hinüberfließen. Nachdem man so viel Quecksilber in die höher gestellte Eisen- schale *E* gegossen hat, daß dasselbe aus der engen Röhre auszufließen beginnt, senkt man diese Schale so tief, daß ihre Röhre nahezu auf den Grund des Gefäßes *R* reicht, wie die Fig. 2 zeigt. Nun erwärmt man die Schale *E* durch den Brenner *B*, gießt das in die Schale *P* abgeflossene Quecksilber von Zeit zu Zeit in den Trichter *T* zurück, so oft, daß dieser Trichter nie völlig leer wird. Der Brenner darf so stark heizen, daß in 10 Min. oder sogar schon in 5 Min. das Quecksilber im Gefäß *R* von etwa 20° auf 100° gebracht wird. Ist die gewünschte Temperatur nahezu erreicht, so wird der Brenner *B* mittels des Quetschhahnes *Q* so klein gestellt, daß die Quecksilbertemperatur möglichst konstant bleibt. Bei vorsichtiger Regulierung des Brenners, namentlich wenn Luftströmungen von der Flamme ferngehalten werden, gelingt es leicht, diese Temperatur eine Viertelstunde lang im Bereich von etwa 3 bis 5 Zehntelgraden konstant zu halten. Werden ganze Versuchsreihen bei einer und derselben Temperatur ausgeführt, so wird man die anfängliche Erwärmung der Schale *E* durch einen zweiten Bunsenbrenner vornehmen, den durch den Quetschhahn *Q* regulierten Brenner *B* dagegen möglichst unverändert lassen, damit er, solange er brennt, in stets gleichmäßiger Weise die Schale auf derselben hohen Temperatur erhalte.

Nachdem das Thermometer während einer Viertelstunde konstante Temperatur angezeigt hat, wird das Fläschchen durch Hinabstoßen des Stöpsels *s*₁ so tief unter das Quecksilber getaucht, daß auch der ganze Schliff des Stöpsels *s*₁ noch unter der Quecksilberoberfläche verschwindet. Diese Vorsicht ist unbedingt geboten, weil bei der späterhin bewirkten Abkühlung des Quecksilbers die Luft im Fläschchen einen geringeren Druck annimmt, so daß aus dem Außenraum Luft in das Fläschchen eingesaugt würde, wenn etwa durch ungenügendes

Untertauchen desselben kapillare Lufträume zwischen dem Quecksilber und den das Fläschchen führenden Glasröhrchen (F) bestehen blieben. Aus demselben Grunde wird der Schliff s_1 nach jenem Hinabstoßen noch ein- bis zweimal um einige Millimeter rasch gehoben und langsam wieder gesenkt, damit nicht eine Luftblase zwischen ihm und dem Fläschchen sitzen bleibt.

Unmittelbar nach dem Untertauchen des Fläschchens wird der Brenner B an seinem Haupthahn abgedreht, das heiße Quecksilber aus dem Trichter T entfernt; statt dessen wird kaltes Quecksilber in den Trichter gegossen so lange, bis das Thermometer Th infolge des nunmehrigen Zirkulierens von kaltem Quecksilber ungefähr Zimmertemperatur anzeigt. Nunmehr löst man den Stöpsel s_3 durch Drehen desselben, und hebt ihn vorsichtig heraus, ohne das Fläschchen f zu berühren, welches sonst wegen seines starken Auftriebs im Quecksilber leicht aus seiner Führung herausspringen würde. Sollte sich dieser Stöpsel s_3 vermöge der vorhergehenden Erwärmung des Gefäßes R in seinem Schliff festgeklemt haben, so würde ein leichter Druck abwärts auf das unten auf dem Gummipfropf p (Fig. 1) aufsitzende Volumeterrohr b genügen, um durch den entstehenden hydrostatischen Druck den Stöpsel aus seinem Schliff herauszudrücken. Während des Heraushebens des Stöpsels s_3 , sowie des Thermometers Th aus dem Quecksilber läßt man immer noch kaltes Quecksilber in das Gefäß R fließen, damit sich die Quecksilberoberfläche nie zu weit senkt und etwa in die Nähe des Versuchsfläschchens gelangt.

Durch Wärmeleitung während der Periode der Heizung hat das unter dem Stöpsel s_3 befindliche Quecksilber eine etwas höhere Temperatur angenommen, wenn auch diese Temperatursteigerung von oben nach unten rasch abnimmt. Es ist deshalb zweckmäßig, den zwischen den Schliffen s_1 und s_3 befindlichen Raum gleichfalls mit kaltem Quecksilber auszuspülen, durch Senken der Schale E , aus der das kalte Quecksilber ausfließt. Die Vorsicht erheischt, daß der aus der Schale E austretende Quecksilberstrahl ein konstanter, nie durch Luftblasen unterbrochener sei. Denn eine Luftblase, die sich zufällig am Versuchsfläschchen f emporarbeitete, würde sehr wahrscheinlich, vermöge des nunmehr im Fläschchen herrschen-

den geringeren Druckes, durch seinen Schliff hindurch ins Innere gesaugt werden.

Nach diesen Vorbereitungen und nach Entfernen der Schale *E* wird die Führung *F* mit dem Fläschchen in die Mitte des Gefäßes *R* gebracht und so weit gesenkt, daß die unteren Enden der Führungsröhrchen unmittelbar über dem Schliff *s*₃ stehen, so daß das Fläschchen *f* durch Hinabstoßen des Stöpsels *s*₁ sicher in das engere Rohr *b* gelangt. In diesem wird dasselbe durch rasches Heben des Stöpsels *s*₁ und vorsichtiges Abwärtsbewegen desselben (um einige Millimeter) ein paarmal etwas gehoben und wieder gesenkt und schließlich so weit hinabgestoßen, bis der Stöpsel *s*₁ in seinem Schliff fest sitzt. Sodann wird etwa die Hälfte des im Gefäß *R* befindlichen Quecksilbers abgesaugt, damit es beim Heben des Volumeterrohres nicht zufällig überfließt. Der weitere Gang der Versuche ist genau derselbe, wie er schon in der oben erwähnten Arbeit für die bei Zimmertemperaturen auszuführenden Versuche beschrieben worden ist. Wegen der starken Temperaturunterschiede, die das Gefäß *R* gegenüber den tiefer unten befindlichen Teilen des Volumeterrohres zeitweise zeigen muß, ist es bei diesen Versuchen ganz besonders empfehlenswert, nach der Entfernung des Fläschchens aus dem Volumeter die Temperatur des Quecksilbers unmittelbar unter dem Schliff *s*₁ vermittelt eines entsprechend dünnen eingesenkten Thermometers zu bestimmen. Diese Temperaturangabe wird man für die durch das Fläschchen ins Volumeter eingeführte Luft in ihrem expandierten Zustand verwenden. Für die Reduktion der Volumeter-Quecksilbersäule auf 0° nimmt man zweckmäßig den Mittelwert aus den vor und nach jedem Versuch im oberen Teil des Volumeterrohres und im unteren Teil desselben bez. im Gefäß *G* (Fig. 1) abgelesenen, also im ganzen aus vier Temperaturen.

Meine Versuche zur Prüfung der Anwendbarkeit dieses Volumeters für Temperaturen bis etwa 100° erstrecken sich auf Quecksilber und auf Schwefel. Die Erwärmung des Quecksilbers wurde noch nicht in der oben beschriebenen Weise vorgenommen, sondern in primitiverer Weise durch Einstecken eines Schenkels eines hufeisenförmigen Eisenstabes, dessen anderer Schenkel vermittelt eines Bunsenbrenners erwärmt

wurde, in das Quecksilbergefaß *R*. Durch Regulierung der Luftzufuhr zu jenem Brenner konnte ich die Quecksilbertemperatur ziemlich konstant halten. Dies Verfahren ist aber weniger empfehlenswert als das oben beschriebene, weil hier das Quecksilber an der *Oberfläche* des Gefäßes *R* in erster Linie auf höhere Temperatur gebracht wird und diese dem tiefer liegenden Quecksilber durch Leitung mitteilen muß, während dort das erhitzte Quecksilber am Boden des Gefäßes *R* austritt und daher eine gleichmäßige Durchwärmung allen Quecksilbers gewährleistet. In der Tat sind mit meiner oben beschriebenen Wärmvorrichtung erfolgreiche Versuche im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt worden, die voraussichtlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Im folgenden teile ich meine eigenen Versuchsergebnisse mit. Die Tabellen bilden im Anschluß an meine frühere Mitteilung über das Volumometer eine fortlaufende Reihe. Ihre Nummer bezieht sich wie dort auf die chronologische Reihenfolge. Es bedeuten darin wiederum:

t die zu den neben ihnen stehenden Quecksilberständen gehörenden Temperaturen, in Zentigraden;

h die Quecksilberstände im Volumometer, mit eingeführtem Fläschchen voll Substanz;

b₀ die auf 0° reduzierten Barometerstände, aus den Beobachtungen interpoliert.

Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf das nahezu voll Quecksilber bei Zimmertemperatur eingeführte Fläschchen, entspricht also der Tabelle 3 meiner früheren Mitteilung. Durch diese Versuche wollte ich prüfen, ob das Fläschchen seine frühere Beschaffenheit, namentlich bezüglich des Mitreißens von Luft an seiner Oberfläche, merklich beibehalten habe.

Tabelle 10. Nr. 10.

<i>t</i>	<i>h</i>	<i>b₀</i>
19,5	71,00	71,69
20,2	70,89	71,67
20,0	70,99	71,65
20,8	70,70	71,63
21,1	70,85	71,61
21,4	70,91	71,59

Das Volumen des im Fläschchen befindlichen Quecksilbers ergab sich zu 0,30460 ccm, die Kapazität des Fläschchens ist wie früher 0,30754 ccm, also die Differenz: 0,00294 das Volumen der im Fläschchen eingeschlossenen Luft. Aus der Tab. 10 erhält man dagegen für das Volumen der mit dem Fläschchen in das Volumometer eingeführten Luft die 6 Werte:

$$C-S = 0,00911 \quad 0,01010 \quad 0,00879 \quad 0,01176 \quad 0,00989 \quad 0,00901 \text{ ccm.}$$

Die Differenzen beider Volumina ergeben die gesuchten Korrektionswerte:

$$0,00617 \quad 0,00716 \quad 0,00585 \quad 0,00882 \quad 0,00695 \quad 0,00607 \text{ ccm,}$$

welche ihren absoluten Beträgen nach merklich geringer sind als die in der früheren Beobachtungsreihe Tab. 3 gefundenen Korrekturen, aber um wenigens größer als die aus der dortigen Tab. 2 berechneten Korrekturen, in Übereinstimmung mit der damals gegebenen Erklärung der Ursache solcher an sich immerhin kleiner Differenzen von etwa 2 cmm.

Gewöhnlicher Stangenschwefel, in kleine Stücke gebrochen, ergab bei Zimmertemperatur die Versuchsreihe:

Tabelle 11. Nr. 11.

t	h	b_0
21,0	60,91	71,38
20,3	60,46	71,03
21,4	60,77	71,12
21,6	60,68	71,10
21,95	60,46	71,09
22,1	60,69	71,04

Daraus erhalten wir unter Berücksichtigung der oben gefundenen Korrektionswerte die Volumina:

$$S = 0,1803 \quad 0,1798 \quad 0,1806 \quad 0,1804 \quad 0,1794 \quad 0,1806$$

Die Masse des Schwefels betrug 0,3769 g. Das Verhältnis beiderlei Werte ist:

$$2,090 \quad 2,096 \quad 2,087 \quad 2,089 \quad 2,100 \quad 2,087$$

das arithmetische Mittel gibt: $d = 2,091$ für die Dichte des rhombischen Schwefels bei $21,4^{\circ}$.

In Landolt und Börnsteins Tabellen¹⁾ findet man für natürlichen rhombischen Schwefel die Dichtebestimmungen von Pisati: 2,0748 bei 0°; von Deville: 2,070 bei mittlerer Temperatur. Die mit meinem Volumometer gefundene Dichte ist um etwa 1 Proz. größer. Im allgemeinen, soweit nicht die Unsicherheit der hier benutzten Methode wegen der kleinen verwendeten Substanzmengen eine zu große ist, muß mit derselben eine größere Dichte aller Substanzen erhalten werden, welche infolge von Sprüngen und Rissen, überhaupt Poren aller Art, Luft oder Flüssigkeiten eingeschlossen halten, weil im Vakuum die Luft und fast alle Flüssigkeiten aus solchen Poren austreten. Der wahren Dichte des Materiales wird dieser höhere Dichtewert besser entsprechen, als jene niedrigeren Ergebnisse.

Für die bei höherer Temperatur ausgeführten Beobachtungen lasse ich ein Beispiel meiner Ablesungen folgen:

Tabelle 12.

$t_0 = 20,2$		$t_u = 20,3$	Beginn: 9 ^h 45'.
9	103,0	[b] = 71,85, [t] = 19,1	
10	103,0	konst. von 10 ^h 9' bis 10 ^h 23'	
11	103,05		
12	102,95		
13	102,95		
14	103,0		
15	103,15		
16	103,0		
17	103,0		
18	103,0		
19	103,0		
20	103,0		
21	103,0		
22	102,9		
23	103,0	unterget. [b] = 71,86, [t] = 19,2	
<u>$t = 103,0$</u>			
$t_u = 21,1$	<u>$h_1 = 64,38$</u>	<u>$t_1 = 22,3$</u>	
	<u>$(t) = 21,0$</u>	<u>$b_0 = 71,62$</u>	

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Physikal.-chem. Tab., 2. Aufl., p. 119. Berlin 1894.

Hierin bedeuten:

t_0 die Temperatur des Quecksilbers im oberen Gefäß R vor Beginn der Erwärmung,

t_u die Temperatur des Quecksilbers im unteren Gefäß G vor Beginn der Erwärmung,

Beginn der Erwärmung um 9^h 45', konstante Temperatur erreicht von 10^h 9' bis 10^h 23', sodann wurde das Fläschchen untergetaucht.

Sobald die Temperatur konstant war, wurde jede Minute (Kolumne 1) die Temperatur abgelesen (Kolumne 2).

$\underline{t}$ ist das Mittel aus allen Temperaturen der Kolumne 2.

Nunmehr wurden abgelesen:

t_u im unteren Gefäß G nach Beendigung der Erwärmung,

$\underline{h}_1$ der Quecksilberstand im Volumometer nach eingeführtem Fläschchen,

$\underline{t}_1$ die Temperatur des Quecksilbers nach dem Versuch im Volumometer-raum, in dem sich zuvor das Fläschchen befand.

Ferner wurden vor und nach dem Versuch der Quecksilberstand $[b]$ und die Temperatur $[t]$ des Barometers abgelesen.

Zur Berechnung herangezogen wurden die unterstrichenen Zahlen, nämlich: $\underline{t}$ für die Temperatur der Substanz beim Untertauchen des Fläschchens; $\underline{t}_1$ für die Temperatur der Luft im Volumometer; $\underline{h}_1$ für den Quecksilberstand im Volumometer, welcher Stand vermittelt der Mitteltemperatur

$$\underline{t} = \frac{t_0 + t_u + t_u + \underline{t}_1}{4}$$

aus den vor und nach der Erwärmung abgelesenen Quecksilbertemperaturen auf 0° reduziert wurde; endlich das Mittel $\underline{b}_0$ aus beiden Barometerablesungen, auf 0° reduziert.

Zuerst war festzustellen, wieviel Luft an den Außenwandungen und im Schliff des Fläschchens selber bei jedem Versuch mitgerissen wird, wenn die Versuche bei einer anderen als der Zimmertemperatur ausgeführt werden. Zu diesem Zweck führte ich eine Reihe von sechs Versuchen aus mit dem nahezu mit Quecksilber gefüllten Fläschchen. Jeder Versuch bestand aus zahlreichen Ablesungen, wie sie in Tab. 12 beispielshalber notiert sind. Das Fläschchenvolumen 0,30754 ccm, mit dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten des gewöhnlichen Thüringer Glases auf die mittlere Versuchstemperatur 103°

umgerechnet, ist mit 0,30825 ccm in Rechnung zu setzen. Aus der in das Fläschchen hineingebrachten gewogenen Quecksilbermenge berechnete sich ihr Volumen zu 0,30916 ccm, bei 103°. Es zeigt sich also, daß das Volumen des benutzten Quecksilbers größer ist, als die Kapazität des Fläschchens, beide auf die Versuchstemperatur umgerechnet. Die Differenz beträgt freilich nur 0,9 cmm. Indessen muß in Wirklichkeit das Volumen des Quecksilbers auch bei jener hohen Temperatur etwas kleiner als die Kapazität des Fläschchens gewesen sein. Sonst würde das bei der Erwärmung sich ausdehnende Quecksilber den Stöpsel des Fläschchens herausgedrückt haben, was nicht beobachtet wurde. Es ist also vielleicht die wirkliche Kapazität des Fläschchens bei 103° etwa $\frac{1}{300}$ größer gewesen, als sie durch die oben angedeutete Volumenberechnung erhalten wurde. Diese Differenz, deren Ursache sich durch entsprechende Versuche aufklären ließe, ist indessen für die Versuchsergebnisse nicht von sehr wesentlichem Belang. Denn ein konstanter derartig kleiner Fehler in der Volumenbestimmung des Fläschchens geht in die Korrektion für die durch Außenwandung und Schliff des Fläschchens mitgerissene Luft ein und wird mit dieser berücksichtigt. Daher dürfen wir einfach die Voraussetzung machen, das Fläschchen sei bei diesen Korrektionsversuchen vollständig mit Quecksilber gefüllt gewesen und die wirklich mit dem Fläschchen eingeführte Luft komme allein auf Rechnung der Korrektion.

In der folgenden Tab. 13 sind die Ergebnisse der oben genannten sechs Versuche enthalten, und zwar nur die zur weiteren Berechnung heranzuziehenden Temperaturen (t), t , t_1 und Quecksilberstände h_1 , b_0 , deren Bedeutung bereits in der Tab. 12 erläutert worden ist. Diese sechs Versuche wurden an verschiedenen Tagen ausgeführt.

Tabelle 13. Nr. 12.

(t)	h_1	t_1	t	b_0
21,1	71,34	22,2	101,8	71,60
18,9	71,57	20,1	102,7	71,81
20,1	71,35	21,5	103,2	71,80
21,2	71,48	22,9	102,4	71,78
22,1	71,40	23,3	103,0	71,71
21,9	71,41	23,05	102,9	71,68

In die Gleichung (1c) sind daher folgende Werte einzusetzen:

$S = C$, weil bei der höheren Temperatur das Fläschchen vollständig mit Quecksilber gefüllt war (vgl. vorhergehende Seite),

$V_1 = 1,0760$ nach früherer Kalibrierung¹⁾,

$S_1 = 0,3046$ für das Volumen des benutzten Quecksilbers bei der mittleren Temperatur t_1 ,

$b_1 = b = b_0$ für den während der Versuche fast vollständig konstant gebliebenen Barometerstand,

die Werte b_0 , h_1 , t_1 und t aus der Tab. 13. Der Quotient der Gleichung (1c) gibt dann unmittelbar die Korrektionswerte c der bei der hohen Temperatur t während des Eintauchens des Fläschchens in seinem Schliff, an seiner Außenwand und am Stöpsel s_1 haftenden und daher mitgerissenen Luft. Man erhält aus jenen sechs Versuchen die sechs Werte:

$c = 0,00575 \quad 0,00510 \quad 0,00824 \quad 0,00627 \quad 0,00655 \quad 0,00601$ ccm,

die sich von den bei Zimmertemperatur gefundenen Korrektionswerten weniger unterscheiden, als man erwarten durfte, nämlich nur um etwa 0,7 cmm.

Die Beobachtungsergebnisse von acht Versuchen mit Schwefel bei hoher Temperatur sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 14. Nr. 13.

(t)	h_1	t_1	t	b_0
22,9	63,30	24,0	103,0	71,04
23,5	63,70	24,1	103,0	71,05
21,0	64,38	22,3	103,0	71,62
22,0	64,28	24,0	103,0	71,70
22,6	64,18	23,8	103,0	71,73
22,4	64,42	23,4	103,0	71,76
22,1	64,47	22,6	103,0	71,76
20,4	64,40	22,3	103,0	71,90

In die Gleichung (1c) sind einzusetzen:

$C = 0,30825$ ccm für die Kapazität des Fläschchens, der höheren Temperatur t entsprechend,

1) L. Zehnder, l. c. p. 47.

$V_1 = 1,0760$ ($= V$) wie bei allen früheren Versuchen,
 $S_1 = 0,1925$ berechnet aus der Masse des benutzten Schwefels $0,3769$ g
 mit der den Tabellen Landolt u. Börnsteins entnommenen
 Dichte $1,958$ des monoklinen Schwefels¹⁾,
 $b_1 = b = b_0$, sowie h_1 , t_1 und t aus der Tab. 14.

Man erhält dann für die Dichte acht Werte:

$$d = 1,955 \mid 1,915 \quad 1,910 \quad 1,915 \quad 1,921 \quad 1,915 \quad 1,912 \mid 1,929$$

Das Mittel aus den sechs besser übereinstimmenden mittleren Werten der Reihe ergibt die Dichte des monoklinen Schwefels bei 103° :

$$\underline{d = 1,915.}$$

Reduziert man diesen Wert vermittelt der Ausdehnungskoeffizienten des Schwefels, wie sie von Kopp gegeben wurden²⁾, so erhalten wir für die Dichte des monoklinen Schwefels bei 20° : $d = 1,965$; mit Springs Ausdehnungskoeffizienten²⁾ erhalten wir dagegen für diese Dichte bei 20° : $d = 1,935$, während in genannten Tabellen $d = 1,958$ angegeben wird. Man sieht, daß die Übereinstimmung, in Anbetracht der geringen verwendeten Substanzmenge, gewiß als eine recht gute bezeichnet werden darf. Allerdings fallen die Dichtewerte der ersten und der letzten Beobachtung ziemlich aus der Reihe der übrigen Werte heraus. Vielleicht ist dies abweichende Verhalten so zu erklären, daß der rhombische Schwefel eine gewisse Zeit nötig hat, um die monokline Modifikation anzunehmen, weshalb die erste Beobachtung einen größeren Wert der Dichte gab, einen Mittelwert der Dichten des rhombischen und des monoklinen Schwefels. Die letzte Beobachtung mußte dann gleichfalls eine etwas größere Dichte ergeben, weil sie einen Tag später ausgeführt wurde, so daß der Schwefel in der langen Zeit niedrigerer Temperatur sich teilweise wieder in die rhombische Modifikation zurückverwandeln konnte. Vielleicht rühren jene größeren Dichten von einer Flüssigkeit, von einer Wasserhaut her, welches Wasser sich in den feinen Sprüngen und Rissen der Schwefelkristalle festgesetzt hat und nur langsam durch den zu verwendenden Exsikkator, sehr rasch aber durch Evakuieren entfernt wird (vgl. p. 338).

1) H. Landolt u. R. Börnstein, l. c. p. 119.

2) H. Landolt u. R. Börnstein, l. c. p. 97.

Durch die hier veröffentlichten Beobachtungen glaube ich gezeigt zu haben, daß man mit der beschriebenen Konstruktion des Volumometers sogar mit sehr geringen Substanzmengen recht brauchbare Resultate erhält, sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei von dieser stark verschiedenen Temperaturen, zum Beispiel etwa bei 100°. Nichts hindert aber, wenn größere Substanzmengen zur Verfügung stehen, sämtliche Dimensionen des Volumometers wesentlich zu vergrößern. Würde man die Lineardimensionen des Versuchsfläschchens auf etwa das Doppelte bringen und das Volumometerrohr selber doppelt so weit machen, so erhielte man eine gegen 8 mal so große Genauigkeit der Messungsergebnisse, d. h. eine Genauigkeit, die sich anderen Präzisionsmessungen von Dichten ebenbürtig an die Seite stellt. Das volumometrische Verfahren unterscheidet sich aber, wie ich nochmals hervorheben will, von anderen Verfahren der Dichtebestimmung namentlich dadurch, daß es die Dichte eher zu groß als zu klein erscheinen läßt.

München, 31. Juli 1904.

(Eingegangen 2. August 1904).