hieraus ergab sich für den Abstand der unteren Drehungspunkte 59,45 und hieraus die pseudoskopische Ablenkung $2^{\circ} 18'$ während ich bei demselben Neigungswinkel nach dem Obigen den Werth $3^{\circ} 50'$ erhalten hatte. Außerdem scheint die Farbe der Beleuchtung einen sehr merkwürdigen Einfluss zu haben, worüber ich demnächst Näheres mitzutheilen gedenke.

Schönweide im October 1861.

*V. Ueber die Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes frisch gefällter Niederschläge;
von Dr. G. v. Piotrowski,*

Professor der Physiologie an der Universität in Krakau.

Mène¹⁾ bemühte sich eine Methode zu finden, mittelst derer er im Stande wäre, das absolute Gewicht frisch gefällter Niederschläge zu finden, und zwar durch Wägung solcher Niederschläge, nach deren Auswaschen mit destillirtem Wasser (durch Decantiren) in einem Pyknometer. Die Vortheile einer solchen Methode, namentlich was Zeitersparniss (in technischer Beziehung besonders wichtig) anlangt, sind an sich klar. Ich würde der Methode vorwerfen, daß sie noch zu sehr zeitraubend ist, wenn die Methode überhaupt theoretisch vorwurfsfrei wäre. Mohr²⁾ hat es sich nicht verdriessen lassen, Mène's Arbeit einer genaueren Kritik zu unterwerfen, aus der hervorgeht, daß Mène's Methode nur bei Niederschlägen von sehr hohem specifischem Gewichte annähernd genaue Resultate liefert, sonst aber so gut wie unbrauchbar ist.

Fleck³⁾ hat sich später mit derselben Aufgabe beschäftigt, jedoch dieselbe dahin erweitert, daß er außer dem absoluten Gewichte auch das specifische Gewicht frisch gefällter Niederschläge, und zwar beide gleichzeitig bestimmt.

1) *Comptes rendus* Juni 1858. Dingler's polytechnisches Journal Bd. 149.

2) Diese Annalen Bd. CXII, S. 420 und ff.

3) Diese Annalen Bd. CXIII, S. 160 und ff.

Die Methode ist theoretisch vorwurfsfrei, und dennoch gelangt Fleck zu dem Resultate, das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers sey 1,08 bis 1,10, ein Resultat, das allen anderweitigen Erfahrungen geradezu widerspricht, und gegen welches Mohr¹⁾ mit Recht sehr gewichtige Bedenken erhebt. Fleck's Methode ist, wie gesagt, theoretisch vorwurfsfrei —; die Fehlerquelle ist somit in der praktischen Ausführung zu suchen, und jeder, der sich mit dergleichen Arbeiten, wenn auch nur vorübergehend, beschäftigte, wird dieselbe alsbald finden: Fleck begnügt sich bei so heiklen Arbeiten das gleiche Volum zweier Flüssigkeiten nach einer Marke am Halse eines Kolbens, welcher Hals bis 1 Ctm. Durchmesser im Lichten wachsen darf, zu erzielen, während bei der Berechnung die Gröfse:

$$\frac{s - g_1}{s - s_1}$$

die Hauptrolle spielt, eine Gröfse, bei der es auf die möglichst genaue Bestimmung von g und g_1 um so mehr ankommt, als $s - s_1$ ein sehr kleiner Bruch ist.

Ich zweifle nicht, dafs Fleck's Methode genauere Resultate liefern würde, wenn statt des Kölbchens ein gröfseres Pyknometer angewendet werden möchte; dessen ungeachtet und besonders so lange Fleck's Methode in der bezeichneten Art praktisch nicht erhärtet ist, erscheint es mir nicht überflüssig auf eine von mir mit dem besten Erfolge angewandte, und bereits in den Verhandlungen der Krakauer wissenschaftlichen Gesellschaft²⁾ niedergelegte Methode ein gröfseres Publicum aufmerksam zu machen, um so mehr, als meine Methode bei gröfster Genauigkeit sich durch ihre Einfachheit und die Leichtigkeit der Ausführung vor Fleck's Methode auszeichnet, wiewohl sie im Vergleiche mit Fleck's Methode den Nachtheil hat, dafs das specifische und absolute Gewicht getrennt bestimmt werden mufs, indem immer eine dieser Gröfsen als bekannt vorausgesetzt wird.

1) Diese Annalen Bd. CXIII, S. 655 und ff.

2) *Roczniki k. Towarzystwa naukowego Krakowskiego. T. V, str. 332.*
Zum Vortrage im März 1861 angemeldet.

Meine Methode ist einfach die: dafs ich in meinem Pyknometer den zu erforschenden Niederschlag erzeuge, wäge und in einem kleineren Pyknometer, nach vorhergehender Filtrirung, das specifische Gewicht der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit bestimme; da ich das absolute Gewicht des Niederschlages kenne, indem ich diesen auf chemischem Wege leicht in beliebiger und bekannter Menge erzeugen kann, so ist es leicht, das specifische Gewicht des frisch gefällten Niederschlages zu berechnen; kenne ich dann das specifische Gewicht, so ist es leicht auf dieser Grundlage Gewichtsanalysen auszuführen. Die Gleichungen, die ich benutze, sind:

$$p + y = a$$

$$\xi + \zeta = b$$

$$\frac{p}{\xi} = z$$

$$\frac{y}{\zeta} = d$$

wobei die bekannten: p das absolute Gewicht des Niederschlages, a das absolute Gewicht des Niederschlages mehr das der im gröfseren Pyknometer darüberstehenden Flüssigkeit, b die Capacität dieses Pyknometers, d das specifische Gewicht der Flüssigkeit; hingegen die unbekannten: y das absolute Gewicht der Flüssigkeit, ξ das Volum des Niederschlages, ζ das Volum der Flüssigkeit, z das specifische Gewicht des Niederschlages bedeuten.

Daraus finden wir:

$$z + \frac{pd}{bd - a + p}.$$

Haben wir z so bestimmt, so nehmen wir diese Gröfse als bekannt ($= c$) an, und setzen dafür $p = x$ als unbekannt voraus. Das ergibt die Gleichungen:

$$x + y = a$$

$$\xi + \zeta = b$$

$$\frac{x}{\xi} = c$$

$$\frac{y}{\zeta} = d$$

und daraus

$$x = \frac{(a - b d) c}{x - d},$$

das heißt, das Resultat der Gewichtsanalyse.

Offenbar lassen sich die Größen: y , ξ und ζ ebenso bestimmen; der Klarheit wegen führe ich ein Beispiel an:

In einem Pyknometer von 29,2725 CC. Rauminhalt (durch Wägung von Wasser bei beliebigen Temperaturen und Rectification nach Despretz Tabelle bestimmt) wogte ich eine Menge krystallisirten Chlorbariums ($\text{Ba Cl} + 2\text{aq}$); ich fand diese Menge 0,646 Grm.

Dieses Salz löste ich in etwas destillirten Wassers und versetzte die Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron im Ueberschusse, doch so, daß im Pyknometer noch eine kleine Luftblase zurückblieb; den entstandenen Niederschlag ($\text{Ba O} \cdot \text{SO}_3$) liefs ich nun etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, klopfte dann leise mit dem Finger an das Pyknometer, um so die dem Niederschlage immer anhängenden Luftblasen zu entfernen, füllte darauf das Pyknometer mit destillirtem Wasser (2 bis 3 Tropfen sind erforderlich) vollständig an, und wogte dasselbe; so fand ich die Gröfse

$$a = 30,451 \text{ Grm.}$$

Hierauf filtrirte ich die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, wobei ich die ersten Tropfen verloren gehen liefs, um den Einfluß der Porenwirkung des Filters auf die Dichtigkeit des Filtrates zu vermeiden, füllte mit dem Filtrate ein Pyknometer von

$$18,5091 \text{ CC.}$$

Inhalt an, und wogte das Pyknometer; das Gewicht der Flüssigkeit ¹⁾ war:

$$18,946 \text{ Grm.}$$

1) Der Flüssigkeit setzte ich später noch Fällungsmittel zu, um mich zu überzeugen, ob wirklich alles Baryum gefällt war.

folglich deren specifisches Gewicht:

$$d = 1,0236.$$

Da ferner nach dem Vorhergehenden:

$$b = 29,2725 \text{ CC.}$$

und

$$p = 0,6169 \text{ Grm.}$$

waren, so finden wir

$$z = 4,8806.$$

Aus mehreren ähnlichen Versuchen fand ich im Mittel

$$z = 4,9522,$$

während das specifische Gewicht des Schwerspaths auf

$$4,5$$

angegeben wird; der frisch gefällte schwefelsaure Baryt ist somit dichter als der Schwerspath.

Zwischen beiden Wägungen zur Bestimmung von a und d verfliessen nur einige Minuten; daher bleibt dabei die Temperatur so ziemlich dieselbe, und ich habe somit nur den Fehler, der durch Ausdehnung des Niederschlages (von 0 bis 20° C. etwa) entspringt, ein Fehler, der sicher bei meiner Arbeit, die vorzugsweise auf rasche Ausführung von Gewichtsanalysen abzielt, vernachlässigt werden kann. Nachdem ich so das specifische Gewicht des frisch gefällten schwefelsauren Baryts bestimmt hatte, ging ich an Gewichtsanalysen; — so löste ich im größeren Pyknometer:

$$0,9854 \text{ Grm.,}$$

BaCl + 2aq, und fand

$$a = 30,5278 \text{ Grm.}$$

Das Gewicht der im kleineren Pyknometer enthaltenen Flüssigkeit

$$18,831 \text{ Grm.,}$$

folglich

$$d = 1,01739,$$

darnach

$$x = 0,9391,$$

somit das Gewicht Baryum

$$0,5522 \text{ Grm.}$$

oder im BaCl + 2aq,

$$56,038 \text{ Proc. Baryum,}$$

statt wie dies die Rechnung fordert

0,5533 Grm. Baryum

oder

56,148 Proc.,

d. h. ich fehlte (erhielt zu wenig) um

1,1 Mgrm.

oder

0,110 Proc.,

ein Resultat, welches durch die besten Methoden sich nicht genauer erzielen läßt, nur dafs ich mit einer derartigen Bestimmung, wenn das specifische Gewicht des Niederschlages bekannt ist, in etwa 1½ Stunden fertig bin, die Zeit (eine Stunde), die ich den Niederschlag sich absetzen lasse, eingerechnet. Fast ebenso genaue Resultate erzielte ich mit AgCl und HgO Niederschlägen, wenn ich das specifische Gewicht von AgCl = 5,5, das von HgO = 11,0 setzte. Die Fehler dabei für AgCl (aus BaCl + 2aq + AgO . NO₃ erzeugt) waren im Durchschnitte

— 0,348 Proc.

auf

29,098 Proc. Ag,

für HgO (aus HgCl durch KO gefällt)

— 0,134 Proc.

auf

73,801 Proc. Hg.

Fehler, die um so geringer erscheinen, als ich das specifische Gewicht dieser Körper nicht erst bestimmte. Es erleidet somit keinen Zweifel, dafs das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers nahezu

5,5

ist.

Die Bestimmung von HgO wende ich mit bestem Erfolge bei Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung zur Harnstofftitrirung an, indem ich dadurch die mühsame Bereitung von Harnstoff erspare und dennoch die möglichste Genauigkeit erziele.