

Ueber die Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum bei der chemischen Analyse;

von *G. F. Becker.*

(Eingelaufen den 23. August 1878.)

(Hierzu Tafel II, Figur 6.)

Es war Turner, der, soweit mir bekannt ist, zuerst eine Berichtigung des scheinbaren Gewichtes fester Körper für die verdrängte Luft vornahm und zwar in seinen 1829 ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen. Berzelius nahm diese Correction anfangs an, verwarf sie aber später als zu unbedeutend. Erdmann und Marchand pflegten, nicht ganz logischer Weise, das Gewicht des gewogenen Körpers, nicht aber jenes der Gewichtstücke auf luftleeren Raum zu reduciren. Auch ist das Verfahren lebender Chemiker nicht weniger widersprechend gewesen; denn Manche von ihnen ignoriren vollständig den Auftrieb der Atmosphäre, während Andere demselben große Wichtigkeit zuschreiben. Uebereinstimmung unter Chemikern in der Behandlung dieser Irrthumsquelle ist gewiss wünschenswerth. Der Gegenstand ist auch ein einfacher und die Fälle, in welchen die Berichtigung von Belang ist, sind leicht genug von denjenigen zu unterscheiden, in welchen sie alle Bedeutung verliert, um die geringe zu ihrem Verständniss nöthige Anstrengung genügend zu lohnen.

Es sei w das scheinbare Gewicht eines Körpers;

w_1 das wirkliche Gewicht;

y sein spec. Gewicht;

d das spec. Gewicht der Gewichtstücke;

c das Gewicht eines CC. Luft;

dann ist :

$$w_1 = w + \frac{wc}{y} - \frac{wc}{d}$$

Ist die Berichtigung x , so ist :

$$x = w_1 - w$$

und ist das scheinbare Gewicht 1 Grm. :

$$x = \frac{c}{y} - \frac{c}{d}$$

Werden c und d als Constanten betrachtet, so stellt diese Gleichung eine auf mit den Asymptoten parallele Axen bezogene Hyperbel dar.

Es geht aus der Gleichung leicht hervor, daß die Form der Curve von d oder dem Stoff der Gewichtsstücke unabhängig ist. Diese Constante bestimmt einfach die Lage der y -Axe; denn ist

$$\begin{cases} x = 0 \\ y = d. \end{cases}$$

Die Curve ist auf Taf. II, Fig. 6 gezeichnet für $d = 21,5$, das spec. Gew. des Platins und für $c = 0,001225761$, das Gewicht eines CC. trockener Luft, mit dem normalen Kohlensäuregehalt auf dem 45. Breitengrad, bei normaler Pressung und einer Temperatur von 15° . Die Abscissen stellen die per Gramm wegen der verdrängten Luft nöthige Berichtigung in Zehntelmilligramm dar. Ein nur flüchtiger Blick zeigt, daß für höhere spec. Gewichte die Correction klein ist und sich nur allmählig ändert, daß aber für Dichtigkeiten die Eins um nur wenig übertreffen, die Berichtigung verhältnißmäfsig groß ist und sehr schnell im umgekehrten Verhältniß zur Dichtigkeit wächst. Diefs wird algebraisch ausgedrückt durch die Formel :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y^2}{c}$$

wodurch gesagt wird, daß die Berichtigung im Verhältniß zur Zunahme des Quadrates der Dichtigkeit abnimmt, oder daß die Zwischenräume, in welchen die Dichtigkeit als constant betrachtet werden darf, wie das Quadrat der Dichtigkeit wachsen.

Ordinaten zur Curve sind in die Figur gezeichnet in

Entfernungen, welche aus Gründen, die nächstens erwähnt werden sollen, 0,0000667 Grm. oder $\frac{2}{3}$ eines Zehntelmilligrm. entsprechen. Die Abscisse einer jeden dieser Ordinaten vertritt die zwischen gewissen Dichtigkeitsgrenzen nöthige durchschnittliche Berichtigung. Der Bogen, für welchen diese Berichtigung gilt, ist durch der x -Axe parallele Geraden angegeben, welche auch die y -Axe durchschneiden und auf diese Weise die entsprechenden Dichtigkeitsgrenzen anzeigen. So entspricht eine Correction von $\frac{2}{3}$ eines Zehntelmilligrm. allen spec. Gew. zwischen 7,8 und 13,6. Der Fehler dieser Berichtigung wird selbstverständlich höchstens $\frac{1}{30}$ Milligrm. betragen. Die Zeichnung könnte natürlich benutzt werden, um eine Tabelle der Correctionen bei Anwendung von Platingewichten herzustellen; allein wiewohl das Princip aus der Zeichnung einleuchtender ist, ist die Rechnung in Bezug auf Genauigkeit vorzuziehen. Eine ganz ähnliche Figur könnte gezeichnet werden, um die Berichtigung bei Anwendung von Gewichten aus Messing oder einem andern Metall zu veranschaulichen. Die Curve würde in einem solchen Falle genau dieselbe sein, die y -Axe würde aber die Curve bei $y = d$ durchschneiden, für Messing bei $y = 8,5$.

Es wird bekanntlich selten versucht werden, selbst bei den sorgfältigsten Untersuchungen, die Genauigkeit der chemischen Analyse über $\frac{1}{100}$ pC. oder $\frac{1}{10}$ Milligrm. per Gramm hinauszutreiben. Wird also der begangene Irrthum in der Correction für verdrängte Luft innerhalb dieser Grenze gehalten, so ist den Erfordernissen des Falles vollständig entsprochen. Substanzen, deren Dichtigkeit sich jener der Gewichtsstücke innerhalb gewisser Grenzen nähert, gebrauchen folglich gar keine Correction. Wie man aus der Zeichnung sieht, ist bei Anwendung von Platingewichten eine Berichtigung unnöthig, sobald die Dichtigkeit des gewogenen Stoffes 7,8

übertrifft, wenn ein Irrthum von $\frac{1}{10}$ Milligrm. als verschwindend klein betrachtet wird.

Körper werden gewöhnlich gewogen zum Theil mit Platin und auch zum Theil mit Messing, indem die ganzen Gramm-gewichtsstücke aus letzterem Metall bestehen, die Bruchtheile dagegen aus ersterem. Berichtigungen werden also meistens für jedes gemacht werden müssen. Da ferner der absolute Fehler, der durch die Vernachlässigung der Berichtigung für kleine Bruchtheile eines Grammes begangen wird, sehr klein ausfällt, obgleich es eben dieselbe Mühe macht die Correction für ein Milligramm als für 10 Grm. zu bestimmen, so ist es bequem, kleinere Mengen von der Rechnung auszuschließen. Drei Fehler in der Berichtigung für luftleeren Raum müssen also in Betracht gezogen werden, nämlich einer der durch Ungenauigkeit in der Berichtigung ganzer Gramme bei Anwendung von Gewichtsstücken aus Messing entsteht; ein zweiter der auf ähnliche Weise begangen wird im Wägen von Bruchtheilen eines Gramms mittelst Platingewichten und endlich einer, welcher durch Vernachlässigung der Correction bei kleinen Bruchtheilen eines Gramms verursacht wird. Die Summe dieser Fehler darf nicht größer als $\frac{1}{10}$ eines Milli-gramms sein; eine Bedingung, die erfüllt wird, wenn jeder innerhalb $\frac{1}{30}$ Milligrm. ausfällt. Folgende Tabelle entspricht diesen Bedingungen in Bezug auf Platin- und Messinggewichte, in der kleinst-möglichen Anzahl von Posten.

Reduction der Wägungen auf Vacuum.

(Messinggewichte) für spezifische Gewichte zwischen	Correction per Gramm Fehler $< \frac{1}{30}$ Milligrm.	(Platingewichte) für spezifische Gewichte zwischen
27,738 und 11,064	0,000067	
11,064 " 6,904	0,000000	51,766 und 13,568
6,904 " 5,019	0,000067	13,568 " 7,807
5,019 " 3,943	0,000133	7,807 " 5,480
3,943 " 3,247	0,000200	5,480 " 4,222
3,247 " 2,759	0,000267	4,222 " 3,433

(Messinggewichte) für spezifische Gewichte zwischen		Correction per Gramm Fehler < $\frac{1}{80}$ Milligrm.	(Platingewichte) für spezifische Gewichte zwischen	
2,759	" 2,399	0,000333	3,433	" 2,893
2,399	" 2,122	0,000400	2,893	" 2,500
2,122	" 1,903	0,000467	2,500	" 2,201
1,903	" 1,724	0,000533	2,201	" 1,965
1,724	" 1,576	0,000600	1,965	" 1,776
1,576	" 1,452	0,000667	1,776	" 1,619
1,452	" 1,377	0,000733	1,619	" 1,488
1,377	" 1,254	0,000800	1,488	" 1,377
1,254	" 1,174	0,000867	1,377	" 1,281
1,174	" 1,103	0,000933	1,281	" 1,197
1,103	" 1,041	0,001000	1,197	" 1,124
1,041	" 0,985	0,001067	1,124	" 1,059
		0,001133	1,059	" 1,002
		0,001200	1,002	" 0,950

Die Gröfse des Bruchtheiles, welcher ohne einen $\frac{1}{80}$ Milligrm. übersteigenden Fehler vernachlässigt werden kann, ist natürlich von der Dichtigkeit abhängig und wird durch den Ausdruck :

$$\frac{x}{0,0000333}$$

bestimmt, wo x wieder die Berichtigung bedeutet. Gleichmäßige Regeln sind indessen wünschenswerth in der Anwendung solcher Correctionen wie die hier besprochene. Es genügt also zu bemerken, dafs für spec. Gew. über 1 keine Menge kleiner als 25 Milligrm. eine Berichtigung bedarf. Steigt die Dichtigkeit über 3, so ist eine Berichtigung unnöthig für Mengen, die das Gewicht von 1 Decigrm. nicht erreichen; mit anderen Worten, es braucht nur die erste Decimalstelle corrigirt zu werden.

In der Erörterung von publicirten Analysen ist es meistens unmöglich, mit Gewifsheit zu bestimmen, ob die angewandten Grammgewichtsstücke von Messing oder von Platin waren, wiewohl der erstere Fall die Regel ist und eine Ausnahme davon gewöhnlich bemerkt wird. Der Unterschied zwischen den Correctionen per Gramm für Messing- und für Platingewichte ist :

$$\frac{c}{8,5} - \frac{c}{21,5} = 0,0000872 \text{ Grm.}$$

Sollte es daher irrthümlich angenommen werden, die ganzen Grammgewichte wären aus Messing, so würde der Fehler in der Berichtigung zwischen $- 0,000013$ und $+ 0,000187$ betragen, im Mittel $+ 0,000082$.

Auch das Aluminium wird dann und wann zur Herstellung von Gewichten angewendet, jedoch meines Wissens nur für die ganz kleinen Gewichte. Die Anwendung dieses Metalles für Milligrammgewichte würde den aus der Vernachlässigung der Correction für geringe Quantitäten entspringenden Fehler noch herabdrücken.

Der Einfluss von Temperaturwechseln auf die Berichtigung für luftleeren Raum lässt sich leicht bestimmen. Wird die durch Temperaturwechsel verursachte Aenderung der Correction für 15° gleich x_1 gesetzt, so ist :

$$x_1 = c_0 (t \times 0,00366) \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{d} \right)$$

wo c_0 das Gewicht eines CC. Luft bei 0° bedeutet und t der Unterschied der Temperatur von 15° . Diese Gröfse wird ihr Maximum erreichen für $y = 1$ und $d = 21,5$. Genaue Untersuchungen werden nun selten über 25° oder unter 5° vorgenommen. Für $t = 10$ aber erreicht x_1 noch nicht $\frac{1}{20}$ Milligrm. Ist $y = 2$, so beträgt x_1 ungefähr $\frac{1}{50}$ Milligrm.

Eine Aenderung in der Barometerhöhe von 2,5 CM. übt einen noch etwas kleineren Einfluss auf die Berichtigung aus, und der Einfluss von gewöhnlichen Höhen oder von der Breite ist augenscheinlich zu klein, um bei dem gegenwärtigen Zustand der chemischen Apparate in Betracht gezogen zu werden.

Schließlich darf Aufmerksamkeit auf die Thatsache gerichtet werden, welche aus der Tabelle sehr klar hervorgeht; nämlich dafs zur Reduction auf luftleeren Raum sehr genaue Dichtigkeitsbestimmungen nicht erforderlich sind.

Berkeley, Californien, Mai 1878.

Fig. 4.

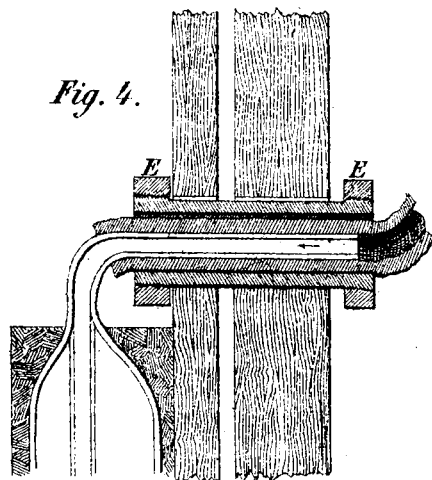


Fig. 5.

(Stellung 3)

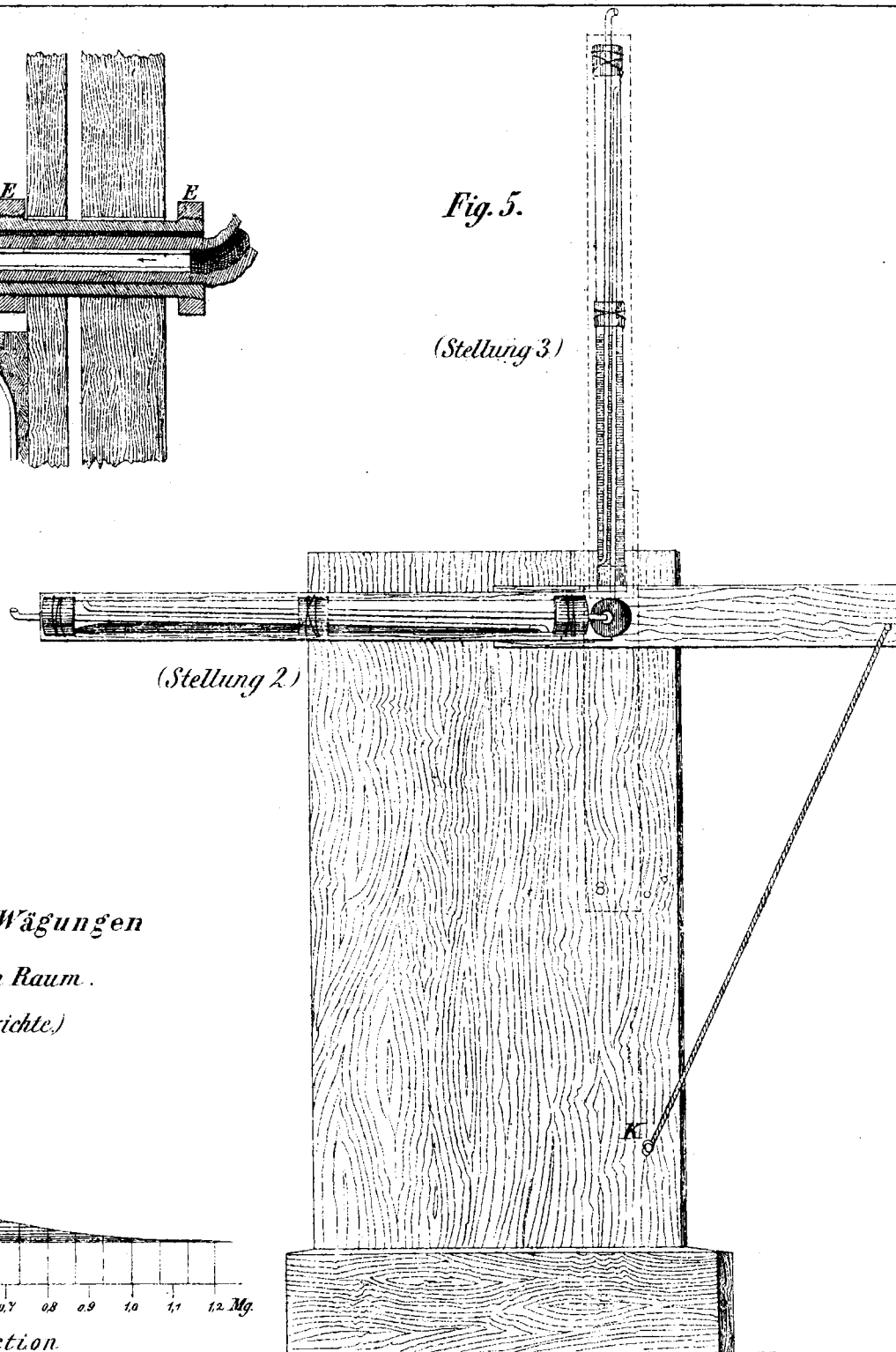


Fig. 6.

Reduction der Wägungen
auf luftleeren Raum.
(Platin-Gewichte.)

