

Berichte

über die

Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen

von

Carl Forch, Martin Knudsen und S. P. L. Sørensen.

Gesammelt von

Martin Knudsen.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 1.

København.

Hovedkommissionær: Andr. Fred. Høst & Søn, Kgl. Hof-Boghandel.

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1902.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85	29.	50.
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædske. 1880	"	65.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. Sepiadarjum og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86	20.	"
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odin. Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvvejlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86	16.	"
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	"
2. Levinsen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Meinert, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler. 1886—88	21.	50.
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvallusene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudsefiske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platosoforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{die} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

Berichte

über die

Konstantenbestimmungen zur Aufstellung
der hydrographischen Tabellen

von

Carl Forch, Martin Knudsen und S. P. L. Sørensen.

Gesammelt von

Martin Knudsen.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 1.



København.

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1902.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	5.
I. Einsammeln und Aufbewahren der Wasserproben. Von MARTIN KNUDSEN	15.
II. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Von MARTIN KNUDSEN	29.
III. Chlor- und Salzbestimmung. Von S. P. L. SØRENSEN	93.
IV. Volumausdehnung des Seewassers. Von CARL FORCH	139.

Einleitung.

Die hydrographischen Konstantenbestimmungen, über die hier berichtet werden soll, wurden durch eine Resolution veranlasst, die auf der 1899 in Stockholm abgehaltenen Konferenz für internationale Meeresuntersuchungen gefasst wurde. Die Resolution lautet¹⁾:

Die Beziehungen zwischen Halogengehalt und Dichtigkeit des Seewassers sollen alsbald durch sorgsamste experimentelle Prüfung der von KNUDSEN (Ingolfexpedition Bd. II, 37) berechneten Tafeln bestimmt werden. Ebenso dringend nötig ist die Revision der von MAKAROFF, KRÜMMEL u. A. gegebenen Tafeln zur Reduktion des spezifischen Gewichts und eine definitive Feststellung des Verhältnisses zwischen Dichtigkeit und Salzgehalt.

Es wird vorgeschlagen die Revision der betreffenden Tafeln in der technischen Hochschule zu Kopenhagen ausführen zu lassen, die Überwachung der Arbeiten einer Kommission, bestehend aus den Herren SIR JOHN MURRAY, KNUDSEN, PETERSSON, NANSEN, KRÜMMEL, H. N. DICKSON, MAKAROFF, zu übertragen, und die hierfür erforderlichen Geldmittel von den Akademien der Wissenschaften und anderen gelehrten Gesellschaften der beteiligten Staaten zu erbitten.

Die von der Stockholmer Konferenz bestellte Kommission übertrug mir die Leitung der mit der Revision verbundenen Arbeiten und beauftragte mich einen Entwurf zur Ausführung derselben vorzulegen. Ich arbeitete dann nachstehenden Vorschlag aus, der im October 1899 den Mitgliedern der Kommission zugeschickt wurde.

¹⁾ Conférence internationale pour l'Exploration de la mer, réunie à Stockholm 1899. Pag. 16. F.

Vorschlag zu der experimentellen Revision der Tabellen, die das Verhältnis zwischen dem spezifischen Gewichte, der Dichtigkeit, der Halogenmenge und dem Salzgehalt des Meerwassers angeben.

Die Bestimmung der obengenannten 4 Grössen wird an einer Reihe von natürlichen Meerwasserproben mit den Salzgehalten 39, 38, 37, 36, 35, 34, 33, 32, 30, 26, 22, 18, 14, 10, 7,5, 5, 3 ‰, an wenigen Proben von Polarwasser, z. B. 34 ‰ aus dem Ostisländischen Polarstrome, und endlich an wenigen Proben, welche durch Verdünnung des Meerwassers mit destillirtem Wasser hergestellt werden, unternommen. Die Proben hohen Salzgehalts werden aus dem Roten Meere, dem Indischen Meere, dem Mittelmeere und dem Atlantischen Meere beschafft, alle übrigen Proben aus verschiedenen Tiefen derjenigen Meere, welche Skandinavien umgeben, da die hydrographischen Veränderungen in diesen Meeren von so grosser Bedeutung sind.

Sobald die Proben geschöpft sind, werden sie durch ausgewaschenes Filtrirpapier in Flaschen filtrirt, die sich nicht von Meerwasser angreifen lassen. Um dies thun zu können und um durch Aräometermessungen sich eine passende Wahl von Proben zu sichern, dürfen diese nur von Leuten geschöpft werden, die an eine solche Arbeit gewöhnt sind. Für jede Wasserprobe wird eine Planktonprobe genommen, die näheren Umstände, z. B. die geographische Länge und Breite, die Temperatur des Wassers und der Luft, die Richtung und Stärke des Windes und der See und endlich der Zustand des Wetters werden notirt.

Die Ausführung der Messungen und Analysen.

Das spez. Gewicht wird durch einfaches Wägen mittels einer Art Sprengel'schen Pyknometers bestimmt, bei dem besondere Vorrichtung getroffen ist, um das Verdampfen zu verhindern, während das Pyknometer im Wasserbade steht oder auf der Wage angebracht ist. Für jede Wasserprobe wird das spez. Gewicht bei 0° und bei einer Temperatur von etwa 17°,5 bestimmt. Alle Temperaturbestimmungen werden auf das Wasserstoffthermometer reduziert.

Die thermische Ausdehnung wird durch Wägung eines ins Meerwasser gesenkten Metallkörpers oder möglicherweise durch die Anwendung eines Dilatometers bestimmt. Wie die Ausdehnung auch bestimmt wird, müssen die genauesten Bestimmungen der Ausdehnung des destillirten Wassers derselben zu Grunde gelegt werden, und es muss Sorge dafür getragen werden, dass die Temperatur von $\div 3^\circ$ bis $+ 35^\circ$ variirt werden kann. In dem Raume, in welchem das spez. Gewicht und die thermische Ausdehnung bestimmt werden, ist die Temperatur automatisch konstant nahe bei 17°,5 zu halten. Spezielle automatisch wirkende Apparate werden, in Verbindung mit Dewarschen

Gefäßen, bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung verwendet, um die Temperatur der Bäder konstant zu halten, wenn die Temperatur den gewünschten Wert erreicht hat.

Die Halogenmenge wird durch gewöhnliche Gewichtsanalyse bestimmt.

Der totale Salzgehalt wird so direkt wie möglich bestimmt, dadurch dass man eine gewogene Wassermenge unter Zusatz reiner Salzsäure abdampft, dann glüht und wägt und endlich die notwendigen Korrekturen hinzufügt, indem die totale Salzmenge als die Menge gelöster, fester Bestandteile des Meerwassers definiert wird.

Alle Wägungen werden auf den luftleeren Raum reduziert.

Beihilfe und Apparate.

Zur Ausführung der obengenannten Untersuchungen wird ausser meiner eigenen Arbeit auch diejenige 4 völlig ausgebildeter Assistenten in ca. einem halben Jahre erforderlich sein, 2 Assistenten an der physikalischen und 2 an der chemischen Arbeit. Es wird notwendig sein, eine besonders feine Wage für die Pyknometerbestimmungen, eine feine Wage für hydrostatische Wägungen, Thermometer, Thermoregulatoren etc. anzuschaffen. Andere notwendige Apparate werde ich aus den physikalischen Sammlungen der Universität und der polytechnischen Hochschule leihweise bekommen können.

Auf Grundlage der Messungen und der Analysen werden Tafeln gezeichnet und Tabellen berechnet mit verschiedenen Argumenten, so dass die bei praktisch hydrographischen Arbeiten vorkommenden Reduktionen ohne Rechnen ausgeführt werden können. Tafeln und Tabellen werden in einer Auflage von 1000 Exemplaren, 500 mit deutschem und 500 mit englischem Texte, gedruckt und sollen vor dem 1sten Mai 1901 fertig vorliegen.

Kosten:

Einsammeln von Wasserproben	Mark	500
Wagen, Thermometer, Thermoregulatoren u. s. w.	"	2200
Chemikalien und Materialien	"	600
Beihilfe	"	3400
Honorar für den Laborantiendiener	"	100
Berechner	"	400
Schreiber und Übersetzer	"	400
Druck der Tabellen und Tafeln	"	2400
im Ganzen...		Mark 10000

Die Wagen und Thermometer gehen später ins zentrale Laboratorium über.

Polytechnische Hochschule zu Kopenhagen, d. 14. October 1899.

(gez.) *Martin Knudsen.*

Diesem Vorschlage stimmten alle Mitglieder der Kommission bei, nur hoben mehrere derselben hervor, dass die Anzahl der Wasserproben zu beschränken sei, dass aber die vorzunehmenden Bestimmungen mit um so grösserer Sorgfalt ausgeführt werden müssten. Von deutscher Seite wurde die Forderung gestellt, dass ein deutscher Gelehrter an der Arbeit teilnehmen und dieser dafür die tausend Mark betragende Hälfte des deutschen Beitrags als Honorar erhalten sollte, während ich über die andere Hälfte nach Belieben verfügen durfte.

Zur Bestreitung der mit den Arbeiten verbundenen Ausgaben habe ich bis jetzt folgende Beiträge erhalten:

Am 16. Januar 1900	von dem Carlsberg Fond (Dänemark)	Kr. 900·00
— 20. — 1900	von British Association for the Advancement of Science (Great Britain)	— 1827·17
— 20. Februar 1900	von dem russischen Ministerium des Inneren	— 1910·04
— 14. März 1900	vom deutschen Reichsamt des Inneren durch Herrn Professor KRÜMMEL	— 1781·00
— 4. Juli 1900	aus Norwegen durch Herrn Professor NANSEN	— 1016·00
— 8. Juli 1900	von der Vetenskapsakademie, Stockholm	— 450·00
— 8. Juni 1901	von der Kgl. Vetenskaps- och Vitterhets-samhället, Göteborg	— 449·55
	Summa	Kr. 8333·76

Die gesamten Untersuchungskosten betragen Kr. 19288·66; das Defizit von Kr. 10954·90 wurde einstweilen aus dem Carlsberg Fond gedeckt.

Die Ausdehnungsbestimmungen wurden dem deutschen Mitarbeiter, Dr. CARL FORCH, übertragen. Nachdem ich einzelne Vorarbeiten gemacht und die für diese Bestimmungen notwendigsten Apparate angeschafft hatte, traf Anfang März 1900 Dr. FORCH ein, vollführte die Vorarbeiten und begann die eigentlichen Bestimmungen, die bis Anfang Mai desselben Jahres fortgesetzt wurden. Da wegen der Verdampfung des Wassers während des Versuches die angewandte Methode mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft war, musste Dr. Forch die Vorarbeiten längere Zeit fortsetzen, sodass die eigentlichen Bestimmungen vor seiner Abreise nicht beendet werden konnten. Im Laufe von September 1900, zu welcher Zeit Dr. FORCH sich in Kopenhagen wieder aufhielt, führte er dann die rückständigen Bestimmungen aus. Im ganzen wurden 14 Wasserproben untersucht, indem das spez. Gew. bei 7 verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde und zwar nahe bei 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, 25° und 30°. Für jede einzelne dieser 14 Wasserproben berechnete darauf Dr. FORCH nach der Methode der kleinsten Quadrate das Volum als eine Funktion dritten

Grades der Temperatur. Bezüglich der hierher gehörenden Einzelheiten verweise ich auf Dr. FORCH's Abhandlung im vorliegenden Berichte.

Im August 1899 richtete ich an Dr. S. P. L. SÖRENSEN (z. Zt. Vorsteher der chemischen Abteilung des Carlsberg Laboratoriums) die Anfrage, ob er die mit den Konstantenbestimmungen verbundenen chemischen Arbeiten unter eventueller Beihilfe ausführen wolle. Dr. SÖRENSEN erbot sich hierzu und arbeitete einen Entwurf zur Ausführung der Arbeit aus, welcher im grossen Ganzen befolgt wurde. Im September 1899 wurde Cand. BJÖRN-ANDERSEN zu den chemischen Untersuchungen und Messungen herangezogen, derselbe war bis März 1901 ausschliesslich damit beschäftigt. Den grössten Teil der zur Ausführung der chemischen Bestimmungen verfügbaren Zeit nahmen die Vorarbeiten in Anspruch, weil sich sehr oft unerwartete Schwierigkeiten ergaben. Nachdem die Methoden ausgearbeitet waren, stellte sich heraus, dass jede einzelne Chlorbestimmung so viel Zeit in Anspruch nahm, dass Dr. SÖRENSEN mit Cand. BJÖRN-ANDERSEN allein diese für die Wasserproben, deren spezifische Gewichte inzwischen ermittelt worden waren, unmöglich durchführen konnte. Dr. SÖRENSEN arbeitete deshalb eine schnellere wenn auch nicht so genaue Methode aus, nach welcher Cand. A. WÖHLK die Chlormenge der noch nicht untersuchten Wasserproben bestimmte.

Die Bestimmung des totalen Salzgehaltes sowie die Vorarbeiten hierzu wurden von Dr. SÖRENSEN ohne weitere Beihilfe als die, welche er bei den zur Salzbestimmung gehörigen Chlorbestimmungen gehabt hat, durchgeführt, während die Herren H. J. HANSEN und H. GOLDMANN die zu den Bestimmungen der Chlormenge und des totalen Salzgehaltes erforderlichen Berechnungen ausführten. Bezüglich der die Messungen selbst sowie die Vorarbeiten betreffenden Einzelheiten verweise ich auf die Abhandlung Dr. SÖRENSENS in diesem Bericht.

Gleich nach Schluss der Stockholmer Konferenz im Juni 1899 begann ich mit dem Einsammeln der zu den Untersuchungen zu benutzenden Wasserproben und bestellte die für die Bestimmungen des spez. Gew. notwendigsten Apparate. Die Vorarbeiten hierzu, wobei mir Cand. J. P. JACOBSEN behilflich war, begann ich im Juli 1899 und setzte sie bis Juli 1900 fast ununterbrochen fort, bis zu welchem Zeitpunkt die Methode endgiltig ausgearbeitet war. Von Ende Februar bis Juli 1900 assistirten mir bei den mit den Vorarbeiten verbundenen Messungen der Norweger Herr HELLAND-HANSEN sowie die Herren H. J. HANSEN und J. N. NIELSEN. Herr HELLAND-HANSEN verliess indessen bald Kopenhagen, um an der norwegischen hydrographischen Arbeit teilzunehmen. Im Juli 1900 wurde mit den endgiltigen Bestimmungen des spez. Gew. begonnen, bei denen die Herren J. P. JACOBSEN, H. J. HANSEN und J. N. NIELSEN mir behilflich waren; diese Arbeit wurde Ende Dezember 1900 abgeschlossen. Die mit den Untersuchungen verbundenen Luftanalysen führten Herr J. N. NIELSEN und Fräulein B. TROLLE aus, während die Berechnungen für die Tabellen, die

Anfang Januar 1901 begonnen wurden, von mir selbst mit den Herren J. P. JACOBSEN, H. J. HANSEN, J. N. NIELSEN, M. RASMUSSEN und S. THOMSEN übernommen wurden. Ausserdem hatte Dr. FORCH eine Berechnung der Ausdehnung des Meerwassers als Funktion der Temperatur angestellt; diese Berechnung wurde aber auf seinen eigenen Wunsch nur als Vorarbeit und Hilfsmittel bei der endgiltigen Berechnung verwendet. Bezüglich der näheren Einzelheiten bei dem Einsammeln der Wasserproben und den Bestimmungen des spez. Gew. verweise ich auf meine Abhandlung im vorliegenden Berichte.

Eine Arbeit, die sich an die Konstantenbestimmungen anschliesst, und die zunächst unter die Vorarbeiten zu rechnen ist, wurde erst nach Berechnung der Tabellen von Cand. J. P. JACOBSEN ausgeführt, nämlich die Bestimmung der durch die Luftabsorption hervorgerufenen Volumänderung des Meerwassers. Die Drucklegung dieser Arbeit wird später erfolgen.

Der Bericht über die Berechnung der Tabellen aus den gewonnenen Ergebnissen wird von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere in Kiel herausgegeben.

Die mit den Konstantenbestimmungen und den hydrographischen Tabellen verbundenen Arbeiten sind in der polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen ausgeführt worden. Einige der physikalischen Untersuchungen wurden in dem mir zur Verfügung stehenden Zimmer angestellt. Da dieses indessen bei weitem nicht ausreichte, wandte ich mich an Herrn Professor C. CHRISTIANSEN mit der Bitte um Gewährung eines Arbeitsraumes, und dieser stellte mir dann auch bereitwilligst und unter grosser persönlicher Einschränkung zwei andere Zimmer zur Disposition. Das eine derselben, ein grosser Raum, wurde für die sp. Gewichts- und Ausdehnungsbestimmungen, das andere, ein kleiner dunkler Raum, für die in der Dunkelheit oder bei rotem Licht auszuführenden chemischen Arbeiten eingerichtet. Die übrigen chemischen Arbeiten wurden in dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt ausgeführt, woselbst Herr Professor S. M. JÖRGENSEN in liebenswürdigster Weise ein Lokal zur Verfügung stellte und gleichzeitig erlaubte, auch die anderen Laboratoriumsräume zu benutzen trotz der bedeutenden Störung, die solche umfassende Untersuchungen für andere Arbeiten selbstverständlich mit sich führen mussten.

Ende April 1901 waren die Tabellen fertig gedruckt und wurden dann im Mai desselben Jahres der zweiten Konferenz für internationale Meeresuntersuchungen in Christiania vorgelegt und von derselben durch folgende Resolution zum künftigen Gebrauch autorisirt¹⁾:

¹⁾ 2. Conférence internationale pour l'Exploration de la mer réunie à Kristiania 1901. Première partie pag. 4 § 6.

Zur ersten Orientirung über den vorhandenen Salzgehalt können rasch arbeitende Instrumente an Bord benutzt werden, während die genauere Bestimmung des Salzgehaltes und der Dichtigkeit der Wasserproben später an Land in besonders dafür eingerichteten Laboratorien erfolgt. Für die Beziehungen zwischen Salzgehalt, Dichtigkeit und Chlormenge sind die hydrographischen Tabellen von Dr. Martin Knudsen massgebend, und der Salzgehalt ist mit Hilfe dieser Tabellen aus den Bestimmungen des Chlorgehaltes oder des spezifischen Gewichts zu berechnen.

Über die allgemeinen hydrographischen Ergebnisse, die sich aus den ausgeführten Berechnungen ziehen lassen, sollen an dieser Stelle einige Bemerkungen angeführt werden.

Im grossen Ganzen schwankt das Verhältnis zwischen den verschiedenen im Meerwasser enthaltenen Salzen unbedeutend, was schon aus den Untersuchungen von FORCHHAMMER hervorging. Hieraus folgt, dass die totale Salzmenge sich aus der Chlormenge oder der Dichtigkeit durch Multiplikation mit Konstanten, dem sogenannten Chlorkoeffizienten und Dichtigkeitskoeffizienten, ermitteln lässt. Hierbei wird jedoch nur ein angenäherter Wert für die Salzmenge gefunden; denn man braucht nicht die Analysen mit besonderer Genauigkeit auszuführen, um mit Sicherheit nachzuweisen, dass der Chlor- und der Dichtigkeitskoeffizient keine Konstanten, sondern von der Konzentration der Wasserprobe abhängig sind. In den letzten Jahren wurden deshalb beim Berechnen des totalen Salzgehaltes Koeffizienten benutzt, die mit der Konzentration variirten. Die Frage, inwiefern die Konzentration allein für die Grösse der Koeffizienten bestimmend sei, ist indessen bisher unbeantwortet geblieben, und man hat daher angenommen, dass die Koeffizienten für Wasserproben mit gleichem Salzgehalt gleich waren, wenn auch die Wasserproben aus verschiedenen Meeresgebieten entnommen waren. Soll man Tabellen über die Beziehung zwischen Chlormenge und Dichtigkeit aufstellen, so ist eine solche Annahme fast eine Notwendigkeit; die Frage ist dann nur, wie ungenau sie ist. Darüber kann man sich aus den hier ausgeführten Konstantenbestimmungen ein Urteil bilden. Man wird hierbei finden, dass die aus dem Roten Meere herrührende Wasserprobe (Nr. 23) im Verhältnis zu der ganzen Salzmenge weniger Chlor enthält als die übrigen Proben, und dieses ergibt sich auch aus der Beziehung zwischen Dichtigkeit und Chlormenge. Aus diesem Grunde in Verbindung mit dem Umstand, dass die Chlormenge und die Dichtigkeit mit grösserer prozentischer Genauigkeit sich bestimmen lassen als die Salzmenge, wird es nötig sein, sich einer recht komplizirten Funktion — des dritten Grades — zu bedienen, um das spez. Gew. durch die Chlormenge auszudrücken; selbst dann ist diese Formel keine völlig richtige, indem man annehmen kann, dass selbst Wasserproben, die von nahe bei einander liegenden Orten herrühren, eine so verschiedene Zusammensetzung haben können, dass diese durch das Verhältnis zwischen Chlormenge und Dichtigkeit zum Ausdruck kommt,

wenn die Bestimmungen mit der hier angewandten Genauigkeit ausgeführt werden. So sieht man, dass die auf dem Schultz's Grund geschöpfte Wasserprobe sich nur schlecht in das System einfügen lässt, da das Verhältnis zwischen Chlormenge und Dichtigkeit kleiner ist als für die übrigen Wasserproben mit annähernd gleicher Konzentration.

Ganz anders verhält es sich dagegen mit den Ausdehnungskoeffizienten, bei denen es nicht möglich gewesen ist, reelle Differenzen zwischen Wasserproben aus den verschiedensten Gegenden nachzuweisen. Der Ausdehnungskoeffizient lässt sich mit anderen Worten als eine Funktion der Temperatur und des Salzgehaltes ausdrücken ohne Rücksicht darauf, aus welchem Meeresgebiet die Probe entnommen ist. Hierbei ist jedoch nicht zu vergessen, dass diese Schlussfolgerung durch Induktion aus verhältnismässig wenigen untersuchten Wasserproben gebildet ist, sodass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass sie in Zukunft, wenn mehr Proben aus anderen Gegenden einer Untersuchung unterzogen worden sind, sich als unzutreffend zeigen wird. Um zu einem solchen Resultat zu gelangen, erachte ich es jedoch für nötig, dass genauere Methoden als die von uns angewandten benutzt werden müssen, wenn es sich um Wasserproben handelt, die aus den offenen Meeren entnommen sind.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet allen denen meinen besten Dank auszusprechen, die sich um das Zustandekommen dieser Arbeit verdient gemacht haben. Insbesondere danke ich jedem einzelnen Mitglied der Kommission dafür, dass mir die Leitung einer nach meiner Stellung und meinen wissenschaftlichen Leistungen so bedeutenden Arbeit anvertraut wurde, und dass sie mir auch immer das grösste Entgegenkommen erwiesen haben. Ebenso danke ich den verschiedenen Regierungen und Institutionen, die zu der Arbeit pekuniäre Beiträge gespendet haben, sowie insbesondere dem Carlsberg Fond, der mir bereitwilligst die weiteren Geldmittel gewährt hat, als sich die von den verschiedenen Nationen eingegangenen Beiträge als unzureichend erwiesen hatten und auch meine eigenen Geldmittel zur Fertigstellung der Arbeit nicht hinreichend waren. Weiterhin danke ich den Herren Professor C. CHRISTIANSEN und Professor S. M. JÖRGENSEN dafür, dass sie mir die Räumlichkeiten, in denen die Untersuchungen angestellt wurden, zur Verfügung gestellt haben, sowie denjenigen, welche die Wasserproben entnommen haben. Ebenfalls danke ich allen denen, die sich an den täglichen Arbeiten beteiligt haben: Herrn Dr. FORCH für die Energie und Tüchtigkeit, mit der er seine Arbeit vorbereitet und ausgeführt hat; Herrn Dr. SÖRENSEN für das Interesse, das er für die Sache gehegt hat, und für die Umsicht, mit der er seine Methoden wählte, insofern die chemischen Bestimmungen wirkliche Präzisionsbestimmungen wurden; Herrn Cand. J. P. JACOBSEN für seine Tüchtigkeit und Entschlossenheit während der Vorarbeiten und für seinen Fleiss und seine Sorgfalt bei den Messungen sowohl als auch bei den Bestimmungen der durch Luftabsorption erzeugten

Volumänderungen des Meerwassers. Endlich fühle ich mich noch zu Dank verpflichtet allen denen, die bei den verschiedenen Arbeiten behilflich gewesen sind: den Herren Cand. BJÖRN-ANDERSEN, HELLAND-HANSEN, H. J. HANSEN, J. N. NIELSEN, Cand. M. RASMUSSEN, Cand. S. THOMSEN und Fräulein B. TROLLE. Infolge der kurz bemessenen Zeit sind an die Mitarbeiter und Assistenten oft bedeutende Anforderungen gestellt worden, und ich danke ihnen allen dafür, dass sie sich mit so grosser Aufopferung dieser Arbeit unterzogen haben.

Kopenhagen, im Juni 1901.

Martin Knudsen.

I.

Einsammeln und Aufbewahren
der Wasserproben.

Von

Martin Knudsen.

Einsammeln der Wasserproben.

Mit Ausnahme einer Wasserprobe, welche Herr Professor O. PETERSSON vom Skagerak verschaffte, und einer Probe, die Herr Professor KRÜMMEL freundlichst aus dem Mittelmeere schöpfen liess, wurden alle Wasserproben in sechsliterhaltige Flaschen aufgenommen.

Ein jeder, der die Güte hatte, sich an dem Einsammeln zu beteiligen, wurde mit einer schriftlichen Instruktion versehen, welche für jedes Fahrwasser natürlich eine andere sein musste. Als Beispiel einer solchen Instruktion führe ich diejenige an, welche Herrn Premierlieutenant AMDRUP auf seinen Grönlandsreisen mitgegeben wurde:

«Die grossen sechsliterhaltigen Flaschen müssen mit Polarstromwasser in einer besonderen Weise gefüllt werden. Die 5 Proben werden aus dem Oberflächenwasser in dem Eise und in der Nähe desselben geschöpft, sodass die spezifischen Gewichte der 5 Proben eine Reihe bilden mit ungefähr gleichen Differenzen. Das höchste spez. Gewicht soll zwischen 1,025 und 1,026 sein (mutmasslich östlich von Jan Mayen), das niedrigste so klein, wie es nur möglich ist, wenn man die Probe hart an dem Rande einer Eisscholle nimmt. Von dieser Eisscholle wird eine Probe genommen, welche durch Stehen in einem sorgfältig gereinigten Gefässe geschmolzen und dann in die sechste Flasche gefüllt wird.

Die grossen Flaschen werden mit den Wasserproben in der Weise gefüllt, dass ein Filter in den Trichter hineingesetzt und etwas von der Probe in die Flasche hinunterfiltrirt wird. Mit diesem Wasser wird die Flasche gut ausgespült, indem der Trichter herausgenommen, der Kork hineingesetzt, und die Flasche gründlich geschüttelt wird. Das Spülwasser wird weggegossen, und dieses Verfahren wird dreimal wiederholt, worauf die Flasche fast ganz mit Meerwasser gefüllt wird, welches in die Flasche hinunterfiltrirt wird, indem man sorgfältigst dafür sorgt, das kein Wasser ausserhalb des Filters in die Flasche läuft. Die Flasche wird zugedekkt und in ihrem Kasten wieder abgestützt. Für jede Probe wird eine genaue Beschreibung der näheren Umstände der Aufnahme abgegeben, z. B. der Ort, meteorologische Daten, der Abstand von der Eisscholle, ob viel Eis in der Nähe ist

u. s. w. Wo eine Wasserprobe geschöpft wird, wird auch eine Planktonprobe geschöpft, und angenäherte Auskünfte zur Feststellung der Planktonmenge werden gegeben. Die eingesammelten Proben mit den dazu gehörenden Bemerkungen werden mit der ersten Schiffsgelegenheit nach Hause geschickt.»

Eine jede Probe wurde mit einer laufenden Nummer versehen, durch welche die Proben in den folgenden Abhandlungen kurz bezeichnet werden.

Das Plankton wurde mittels eines kleinen Handnetzes eingefangen, dessen Öffnung einen Durchmesser von ca. 40 cm. hatte. Es wurde von Herrn Museumsinspektor C. H. OSTENFELD untersucht, welcher die bei jeder einzelnen Probe beigefügten Angaben über das Plankton mitgeteilt hat. Die Proben waren grösstenteils durch Fäden und Fibern von Leinen verunreinigt, sodass nur ein kleiner Rest übrig blieb, wenn dieselben entfernt waren. Die Quantität der Planktonproben konnte deshalb nicht durch Messung festgestellt werden, und so ist nur angegeben worden, ob das Plankton reich war oder nicht.

Die Proben mit den Nrn. 1—5 wurden von Herrn Steuermann BIERING-PETERSEN auf dem Dampfschiffe «Laura» während einer Reise nach den Färöer und Island geschöpft (Flasche Nr. 6 wurde zerschlagen). Wo nichts über die Tiefe angeführt wird, aus welcher die Probe geschöpft ist, stammt die Probe aus der Oberfläche.

Probe Nr. 1 unter $57^{\circ} 39' N.$, $8^{\circ} 25' O.$, am 14. April 1900 geschöpft, um 12 h. Mitt. bei $4^{\circ} 5$ Luft- und 7° Wassertemperatur, 752,5 Luftdruck, Wind N. W., Windstärke 6 (Beaufort), Salzgehalt ca. 33,7 ‰. Keine Planktonprobe.

Probe Nr. 2 unter $57^{\circ} 05' N.$, $3^{\circ} 00' O.$, am 15. April 1900 geschöpft, um 12 h. Mitt., bei $9^{\circ} 8$ Luft- und $6^{\circ} 2$ Wassertemperatur, 751,5 Luftdruck, Wind S. W., Stärke 4, Salzgehalt ca. 35,2 ‰. Keine Planktonprobe.

Probe Nr. 3 und 4 unter $60^{\circ} 30' N.$ $4^{\circ} 30' W.$, am 19. April 1900 geschöpft, um 6 h. a. m. bei $10^{\circ} 5$ Luft- und $8^{\circ} 2$ Wassertemperatur, 765,0 Luftdruck, Wind W., Stärke 5, Salzgehalt ca. 35,4 ‰. Keine Planktonprobe.

Probe Nr. 5 unter $62^{\circ} 40' N.$, $13^{\circ} 10' W.$ geschöpft, bei 3° Lufttemperatur, 766,0 Luftdruck, Wind S. W., Stärke 3, Regen. Salzgehalt ca. 35,4 ‰. Keine Planktonprobe.

Die Proben mit den Nrn. 7—12 wurden von Herrn Cand. J. P. JACOBSEN von den Dampfschiffen «Falken» und «C. F. Grove» aus dem Kattegat und den Belten geschöpft. Das Ackerbau- und das Marineministerium hatten gefälligst erlaubt, dass Herr Cand. JACOBSEN mit diesen Schiffen segelte, um Wasserproben zu nehmen, selbst wenn die Fahrt oft dadurch aufgehalten wurde. Da der Salzgehalt der dänischen Fahrwasser so verschieden ist, musste man durch häufige Aräometermessungen dafür sorgen, dass die Salzgehalte der genommenen Wasserproben passende Differenzen erhielten.

Probe Nr. 7 unter $56^{\circ} 15' N.$ $12^{\circ} 26' O.$, am 19. April 1900 um 12 h. Mitt. geschöpft, bei $7^{\circ} 0$

Luft- und $5^{\circ}5$ Wassertemperatur, Wind W., Stärke 5, Strom N. (schwach), Salzgehalt $18,3\text{‰}$. Das Planktonnetz wurde 40 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit vereinzelten Copepoden und fast ohne Peridineen. Die charakterisierenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc = vorherrschend), *Chaetoceras balticum* (+ = häufig), boreale (+), contortum (+), decipiens (+) und pseudocrinitum (+), sowie *Thalassiothrix Fraunfeldii* (+).

Probe Nr. 8 unter $56^{\circ}30'5$ N., $12^{\circ}09'$ O., am 19. April 1900 um 2 h. p. m. geschöpft, bei $7^{\circ}5$ Luft- und $4^{\circ}3$ Wassertemperatur, Wind W. $\frac{1}{2}$ N., Stärke 4, Strom N. (schwach), Salzgehalt ca. $19,7\text{‰}$.

Das Planktonnetz wurde 20 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit vereinzelten Copepoden und fast ohne Peridineen. Die charakterisierenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc), *Chaetoceras balticum* (+), boreale (+), contortum (+), decipiens (+) und pseudocrinitum, sowie *Thalassiothrix Fraunfeldii* (c = allgemein).

Probe Nr. 9 unter $55^{\circ}52'$ N., $10^{\circ}52'$ O., am 23. April 1900 um 6 h. p. m. geschöpft, bei $6^{\circ}5$ Luft- und $6^{\circ}5$ Wassertemperatur, Wind N. N. O., Stärke 1, Strom S (schwach), Salzgehalt ca. $18,9\text{‰}$.

Das Planktonnetz wurde 30 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit vereinzelten Copepoden und fast ohne Peridineen. Die charakterisierenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc), *Chaetoceras balticum* (+), contortum (+), decipiens und pseudocrinitum (+), sowie *Thalassiothrix Fraunfeldii* (c).

Probe Nr. 10 unter $56^{\circ}53'$ N., $11^{\circ}07'$ O., am 26. April 1900 um 6 h. 15 m. p. m. geschöpft, bei $4^{\circ}5$ Luft- und $6^{\circ}2$ Wassertemperatur, Wind N. N. W. (schwach), Strom 0, Salzgehalt ca. $23,3\text{‰}$. Das Planktonnetz wurde 60 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit einigen Copepoden und fast ohne Peridineen. Die charakterisierenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc), *Chaetoceras boreale* (+), contortum (c), decipiens (+), pseudocrinitum (+) und scolopendra (+), ferner wurde *Dinobryon pellucidum* (+) gefunden.

Probe Nr. 11 wurde bei dem Leuchtschiffe auf «Schultz's Grund» ($56^{\circ}08'9$ N., $11^{\circ}11'2$ O.) aus einer Tiefe von 27,3 Meter geschöpft am 23. April 1900, um 8 h. 30 m. p. m. bei $4^{\circ}6$ Wassertemperatur, Salzgehalt ca. $32,3\text{‰}$.

Probe Nr. 12 unter $57^{\circ}04'$ N., $10^{\circ}49'$ O., am 26. April 1900 um 8 h. p. m. geschöpft, bei $4^{\circ}5$ Luft- und $6^{\circ}0$ Wassertemperatur, Wind N. W., Stärke 3, Strom 0, Salzgehalt ca. $25,8\text{‰}$. Das Planktonnetz 150 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit vereinzelten Copepoden und fast ohne Peridineen. Die charakterisierenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc), *Chaetoceras boreale* (+), contortum (+), decipiens (+) und scolopendra (+).

Die Flaschen mit den Nummern 13—18 wurden Herrn Premierlieutenant AMBRUP mitgegeben, leider wurden sie mit Ausnahme von Nr. 16 leer zurückgebracht.

Probe Nr. 16 unter $71^{\circ} 36' N.$, $10^{\circ} 50' W.$, am 29. Juni 1900 um 8 h. p. m. geschöpft, bei $0,9^{\circ}$ Luft- und $0,7^{\circ}$ Wassertemperatur, 763,2 Luftdruck, Wind N. N. W., Stärke 1. Die Wasserprobe wurde aus einer kleineren Öffnung in dem Eise geschöpft. Entfernung von der nächsten Eisscholle ca. 35 Meter. Abstand von dem Eisrande ca. 40 Seemeilen. Salzgehalt ca. 32,8 ‰. Keine Planktonprobe.

Die Proben Nr. 19—24 wurden von Herrn H. P. BERG, Kapitän des Dampfschiffes «Annam» der ostasiatischen Compagnie, geschöpft.

Probe Nr. 19 aus dem Biscayischen Meere geschöpft unter $45^{\circ} 50' N.$, $7^{\circ} 49' W.$, am 16. Juni 1900 um 7 h. a. m. bei 19° Luft- und $17^{\circ} 5$ Wassertemperatur, Wind S. W., Stärke 4, Salzgehalt ca. 35,7 ‰. Das Plankton sehr arm an Spezies und Individuen, aus vereinzeltten Copepoden und Peridineen, [Gonyaulax spinifera (rr = sehr selten), Goniiodoma acuminatum (rr)] sowie vereinzeltten Tintinniden [Dictyocysta elegans] bestehend.

Probe Nr. 20. Westlich von Gibraltar, unter $37^{\circ} 00' N.$, $8^{\circ} W.$ geschöpft, am 17. Oktober 1900 um 9 h. a. m. bei 20° Luft- und $19^{\circ} 5$ Wassertemperatur, Wind N., Stärke 3, Salzgehalt ca. 36,6 ‰. Das Planktonnetz wurde 20 mal gefüllt. Das Plankton reich an Spezies, arm an Individuen, aus Peridineen, Tintinniden, Rhizopoden und Copepoden bestehend. [Ceratacorrys horrida (+) Ceratium candelabrum (r = selten), flagelliferum (r), Goniiodoma acuminatum (r) nebst mehreren Arten; Cyttarocyliis Hebe (rr), reticulata (rr) und Tintinnus Fraknoi (rr)].

Probe Nr. 21 aus dem Mittelmeere geschöpft unter $36^{\circ} 46' N.$, $2^{\circ} 25' O.$, am 20. Juni 1900 um 2 h. p. m. bei $27^{\circ} 0$ Luft- und $23^{\circ} 0$ Wassertemperatur, Wind 0, Salzgehalt ca. 36,9 ‰. Das Planktonnetz wurde 20 mal gefüllt. Peridineenplankton, reich an Spezies und ziemlich reich an Individuen, mit einigen Tintinniden und vereinzeltten Rhizopoden und Copepoden sowie Pteropoden [Ceratum tripos v. gracilis Schröder (c), v. arcuatum Gourr. (r), flagelliferum Cl (= inflexum Gourr. & undulata Schröder) (c), Goniiodoma acuminatum (+), Dinophysis homunculus (+), Peridinium divergens (+), depressum (+) nebst mehreren Arten, Tintinnus Fraknoi (+), Cyttarocyliis spiralis (rr) und ausserdem noch andere Arten.

Probe Nr. 22 aus dem Mittelmeere geschöpft unter $32^{\circ} 32' N.$, $28^{\circ} 05' O.$, am 25. Juni 1900 um 2 h. p. m. bei $28^{\circ} 0$ Luft- und $25^{\circ} 5$ Wassertemperatur, Wind W. S. W., Stärke 3, Salzgehalt ca. 38,7 ‰. Das Planktonnetz wurde 20 mal gefüllt. Das Plankton sehr arm an Individuen, aus einigen tropischen Peridineenspezies und vereinzeltten Rhizo-

poden bestehend [*Ceratium v. arcuatum*, *candelabrum*, *volans*, *gracilis*, *Ceratocorrys*, *Pyrophacus* u. s. w. (alle rr)].

Probe Nr. 23 aus dem Roten Meere geschöpft unter 26° N., $35^{\circ} 06'$ O., am 29. Juni 1900 um 11 h. a. m. bei 31° Luft- und 27° Wassertemperatur, Wind N. W. z. N., Stärke 2, Salzgehalt ca. $40,2$ ‰. Das Planktonnetz wurde 16 mal gefüllt. Ein ziemlich armes Plankton, eine Mischung von Cyanophyceen, Rhizopoden und Copepoden mit vereinzelt Peridineen und Tintinniden. [*Trichodesmium* (+), *Heliostrichum* (+), Radiolaren (+), Copepoden (+), *Ceratocorrys* (r), Ceratien (r)].

Probe Nr. 24 aus dem Indischen Ozean geschöpft, unter 6° N., $90^{\circ} 50'$ O., am 15. Juli 1900 um 8 h. 30 m. a. m., bei 24° Luft- und 28° Wassertemperatur, Wind S. S. W., Stärke 5, Salzgehalt ca. $33,8$ ‰. Das Planktonnetz wurde 35 mal gefüllt. Das Plankton reich an Spezies, arm an Individuen, aus Diatomeen, Rhizopoden und Copepoden sammt einigen Peridineen bestehend [Copepoden (+), *Acanthometra* u. a. Radiolaren (+), *Rhizosolenia alata f. indica* (r) nebst anderen Arten (r), *Bacteriastrium varians* (r)¹), *Corethron* (rr), *Lauderia annulata* (rr), *Thalassiothrix longissima*, *Peridinium elegans* (rr), *divergens* (rr), *Amphisolenia bidentata* (rr), *Ceratocorrys*, Ceratien (rr) u. s. w.].

Die Proben Nr. 25, 28, 29 u. 30 wurden wie Nr. 7—12 von Herrn Cand. JACOBSEN geschöpft.

Probe Nr. 25 aus dem Kattegat geschöpft, unter $57^{\circ} 38'$ N., $10^{\circ} 46'$ O., am 27. April 1900 um 9 h. a. m. bei $5^{\circ} 5$ Luft- und $5^{\circ} 8$ Wassertemperatur, Wind O. S. O., Stärke 1, Strom 0, Salzgehalt ca. $29,0$ ‰. Das Planktonnetz wurde 50 mal gefüllt. Reiches Diatomeenplankton mit vereinzelt Copepoden und Peridineen. Die charakterisirenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (cc), *Chaetoceras contortum* (cc), boreale (+), *decipiens* (+) und *Coscinodiscus concinnus* (c).

Probe Nr. 28 aus der Ostsee geschöpft unter $54^{\circ} 40'$ N., $11^{\circ} 58'$ O., am 7. Mai 1900 um 2 h. p. m. bei $12^{\circ} 0$ Luft- und $9^{\circ} 3$ Wassertemperatur, Wind S. O., Stärke 2, Salzgehalt ca. $10,6$ ‰. Das Plankton arm an Spezies und Individuen, aus vereinzelt Copepoden und Cyanophyceen sowie Diatomeen bestehend [Copepoden (+), *Nodularia spumigena* (rr), *Aphanizomenon flos aquae* (r), *Chaetoceras bottnicum* (r)].

Probe Nr. 29 aus der Ostsee geschöpft, unter $54^{\circ} 39,5'$ N., $12^{\circ} 17,3'$ O., am 7. Mai 1900 um 8 h. a. m. bei 10° Luft- und $6^{\circ} 8$ Wassertemperatur, Wind S. O. z. O., Stärke 2, Strom 0, Salzgehalt ca. $8,4$ ‰. Das Plankton sehr arm an Spezies und Individuen aus einigen Diatomeen und ganz vereinzelt Copepoden bestehend [*Thalassiosira baltica* (+), *Chaetoceras bottnicum* (r) und *danicum* (rr)].

Probe Nr. 30 aus dem «Grossen Belt» geschöpft unter $55^{\circ} 42,2'$ N., $10^{\circ} 43,7'$ O., am 8. Mai

¹) *Chaetoceras Lorenzianum* (+) *Neapolitanum* (r) u. a. Spezies.

1900 um 2 h. 10 m. a. m. bei 15° Luft- und $10^{\circ}4$ Wassertemperatur, Wind O., Stärke 1, Strom S., Salzgehalt ca. $14,0$ ‰. Ziemlich reiches Diatomeenplankton mit ganz vereinzelt Copepoden und Peridineen. Die charakterisirenden Diatomeen sind: *Rhizosolenia semispina* (c), *Chaetoceras contortum* und *decipiens* (+).

Die Proben Nr. 32 und 33 liess Hr. Professor HOMÉN auf einer finnischen hydrographischen Expedition freundlichst schöpfen.

Probe Nr. 32 in dem Finnischen Busen geschöpft unter $60^{\circ}07'N.$, $28^{\circ}33,5'O.$, am 19. Juli 1900 um 8 h. 50 m. p. m. bei $17^{\circ}6$ Wassertemperatur, Wind S. W. z. W., Stärke $1\frac{1}{2}$, Salzgehalt ca. $2,7$ ‰.

Probe Nr. 33 in dem Bottnischen Busen geschöpft, unter $62^{\circ}07'N.$, $20^{\circ}02'O.$, am 24. Juli 1900 um 3 h. p. m. bei $12^{\circ}6$ Wassertemperatur, Wind O. N. O., Stärke 3, Salzgehalt ca. $5,3$ ‰.

Von Herrn Professor O. PETTERSSON erhielt ich zwei Wasserproben in Porzellanflaschen. Nach einiger Zeit zeigte es sich, dass die eine Flasche einen Riss hatte, weshalb das darin enthaltene Wasser nicht benutzt wurde. Über die Wasserprobe der anderen Flasche (in dem folgenden wird diese Probe durch «schwedisch» bezeichnet) teilt Professor O. PETTERSSON folgendes mit:

Filtrirtes Wasser, von S_1 ausserhalb Vinga $57^{\circ}44'N.$, $11^{\circ}22'O.$, am 21. März 1900. Tiefe 72 Meter, Wassertemperatur $4^{\circ}91$.

Auf Veranlassung von Professor O. KRÜMMEL in Kiel wurde eine Wasserprobe von einem deutschen Kriegsschiffe im Mittelmeere geschöpft. Diese Probe wurde in einer grossen Flasche von blauem Glas aufbewahrt, deren Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers nicht untersucht worden ist. Von dieser Probe, welche durch «deutsch» kurz bezeichnet wird, wird folgendes mitgeteilt:

Wasser aus dem Mittelmeer, südlich von Kreta geschöpft, am 26—9—99 um 10 h. p. m., unter $33^{\circ}20'N.$, $25^{\circ}10'O.$, bei $762,6$ Luftdruck, $24,8^{\circ}C.$ Luft- und $24,2^{\circ}C.$ Wassertemperatur.

Aufbewahren der Wasserproben.

Es war natürlich von der grössten Bedeutung, dass sich das Wasser von dem Zeitpunkte an, da es geschöpft wurde, bis zu der Zeit, wo es untersucht werden sollte, wenig veränderte. Um notwendig eintretende Veränderungen möglichst zu verringern traf ich nach Beratung mit Dr. SÖRENSEN folgende Veranstaltungen.

Das Filtrirpapier war von C. SCHLEICHER & SCHÜLL und mit Nr. 589 Charta filtratoria acido hydrochlorico et fluorico extracta» bezeichnet (in Stücke von je 27 cm. Durchmesser zerschnitten).

Die Stöpsel wurden von der besten Sorte Kork gemacht und konisch zugeschnitten, sodass die Korkfibern senkrecht zur Konusachse standen. Die Korke wurden mehrmals in destillirtem Wasser ausgekocht, bis das Wasser sich nicht mehr durch Kochen mit den Korken färbte. Nachdem die Korke dann getrocknet waren (doch nicht durch hohe Temperatur gänzlich gedarrt), waren sie fertig zum Gebrauche.

Um darüber klar zu werden, welches Material man am besten zu den Flaschen anwenden sollte, bat ich Dr. SÖRENSEN einige Messungsversuche anzustellen über die Löslichkeit in destillirtem Wasser für gewöhnliches weisses Flaschenglas, gewöhnliches grünes hartes Flaschenglas, Porzellan wie dasjenige, in welchem die schwedischen Proben geschickt wurden, und glasierte Steingutflaschen aus Schottland. Von dem harten grünen Glase wurden einige Flaschen zu der Löslichkeitsprüfung von der Glashütte verschafft, damit man sicher sein konnte, die Flaschen genau aus demselben Glase gefertigt zu bekommen. Über die Löslichkeitsprüfung gibt Dr. Sörensen folgendes an:

«Die zur Einsammlung und Aufbewahrung der Wasserproben angewendeten Flaschen waren sechsliterhaltige Flaschen aus gewöhnlichem grünem Flaschenglase, von Kastrup Glashütte bei Kopenhagen geliefert. Die Glasmasse hatte nach einer Analyse von V. Stein's analytisch-chemischem Laboratorium folgende Zusammensetzung:

Kiselsäure	66,14	%
Eisenoxyd	3,02	—
Thonerde	4,79	—
Kalk	14,87	—
Magnesia	0,54	—
Kali	1,87	—
Natron	8,77	—
	100,00	%

und ausserdem einen sehr geringen Mangangehalt.

Um zu untersuchen, ob diese grünen Flaschen für den hier besprochenen Gebrauch geeignet waren, und um abschätzen zu können, einen wie grossen Fehler in der Salzbestimmung eine etwaige Auflösung der Glasmasse in dem Meerwasser geben würde, wurde von cand. mag. BJÖRN-ANDERSEN eine Reihe von Versuchen zur Aufklärung dieser Verhältnisse angestellt. Einige Flaschen wurden fast gänzlich mit destillirtem Wasser gefüllt, mit einem gut ausgewaschenen Korke geschlossen, und dann auf den Dampfkessel in dem Keller der polytechnischen Lehranstalt gestellt. Die Flaschen wurden mit Papier gut zugedeckt gehalten, und die Temperatur variirte zwischen 40° und 50° C.

Nach Verlauf einer Woche wurde ein abgemessenes Quantum (gewöhnlich $\frac{1}{2}$ Liter) des Wassers in einem vorher geglühten und mit der grössten Genauigkeit gewogenen Tiegel, der nach einem erneuerten schwachen Glühen wieder in derselben

Weise gewogen wurde, bis zur Trockne abgedampft. Es stellte sich dann heraus, dass eine ungebrauchte Flasche, d. h. eine Flasche, wie wir sie von der Glashütte empfangen, und dann zuerst mit Leitungswasser und hierauf sorgfältig mit destillirtem Wasser gespült und gereinigt hatten, durch diese Behandlung während einer Woche mit destillirtem Wasser bei 40—50° C. 1—2 Milligramm für jeden Liter abgab. Wurde indessen dieselbe Flasche zum zweiten Male in derselben Weise bei 40—50° C. eine Woche hingestellt, so zeigte sich das gelöste Quantum weit kleiner, gewöhnlich unter $\frac{1}{2}$ Milligramm für jeden angewendeten Liter Wasser, und wurde der Versuch zum 3ten oder 4ten Male wiederholt, so konnte das Quantum bis auf 0,1—0,2 Milligramm für jeden angewendeten Liter hinuntergebracht werden.

Selbstverständlich wurde bei diesen Versuchen auf den kleinen Rest, den das destillirte Wasser selbst beim Eindampfen gab, Rücksicht genommen. Diesen Erfahrungen gemäss wurden alle für die Wassereinsammlung bestimmten Flaschen folgendermassen behandelt. Die Flaschen wurden sorgfältig mit gewöhnlichem und dann mit destillirtem Wasser gereinigt und ausgespült und dann mit destillirtem Wasser gefüllt.

Die Öffnung des Flaschenhalses wurde mit einer Glasplatte zugedeckt, und dann wurden die Flaschen dicht nebeneinander auf den Dampfkessel in dem Keller der polytechnischen Lehranstalt gestellt, und das ganze mit Papier sorgfältig zugedeckt. Nachdem sie eine Woche gestanden, wurden die Flaschen geleert, noch einmal mit destillirtem Wasser ausgespült, dann aufs neue mit frischem destillirtem Wasser gefüllt, und wiederum eine Woche hingestellt; diese Behandlung wurde im ganzen 5 mal wiederholt.

Es ist wohl unmöglich, nach den hier vorliegenden Daten zu sagen, wie viel eine so behandelte Flasche abgeben wird, wenn sie mit Meerwasser bei mittlerer Temperatur mehrere Monate steht. Geht man aber davon aus, dass Meerwasser nicht grössere Mengen als destillirtes Wasser löst, und erinnert man sich, wie weit grösser die Einwirkung bei 40—50° C. als bei Zimmer-Temperatur ist¹⁾, so glaube ich behaupten zu können, dass, selbst wenn das Meerwasser Monate lang gestanden hat, es nicht 1 Milligramm Glasmasse für jeden Liter Meerwasser gelöst haben wird, und wahrscheinlich weit weniger. Der Fehler, der davon herrühren kann, ist deshalb namentlich bei der Salzbestimmung von Meerwasser mit ziemlich reichem Salzgehalt ganz bedeutungslos.»

Endlich soll noch angeführt werden, dass einige Versuche, in ähnlicher Weise mit anderen Flaschensorten sowie mit Porzellan und Steingutflaschen ausgeführt, zeigten, dass

¹⁾ Mylius und Foerster (Fres.-Zeitschrift 31 p. 272, 1892) haben z. B. eine 30—40 mal so grosse Einwirkung bei 42° als bei 18° C. gefunden.

die hier angewendeten Flaschen zu den für den besprochenen Zweck am besten geeigneten gehörten, während dagegen gewöhnliche weisse Flaschen bei übrigens gleichen Bedingungen ungefähr 10 mal so stark wie die grünen Flaschen beeinflusst wurden.

Durch die Löslichkeitsprüfung ergab sich, dass das Porzellan und das harte grüne Glas ungefähr dieselbe Widerstandsfähigkeit besaßen, und dass sie dem weissen Glase und den glasierten Steingutflaschen weit vorzuziehen waren. Es war dann natürlich, das grüne Glas zu wählen, sowohl weil es bedeutend billiger als das Porzellan ist, als auch, weil die Flaschen aus diesem Glase grösser angefertigt werden konnten, und endlich, was das wesentlichste war, weil das Glas durchsichtig ist. Die zu den Wasserproben angewendeten Flaschen hielten 6 Liter; ausserdem wurden einige zehnliterhaltige Flaschen aus demselben Glase zum Aufbewahren von destillirtem Wasser und Lösungen angeschafft.

Sobald die Flaschen von der Glashütte geliefert waren, wurden sie in der angeführten Weise zur Anwendung präparirt und standen mit destillirtem Wasser gefüllt, bis sie mit den Schiffen ausgeschickt werden sollten. Das destillirte Wasser wurde dann weggegossen, die Flaschen aber nicht getrocknet, damit die präparirten Glasoberflächen nicht dadurch gestört werden sollten. Was die Flaschen an destillirtem Wasser enthielten, wurde vor der Füllung an Bord mit Meerwasser ausgespült, und übrigens konnten die Konstanten nicht merkbar verändert werden, wenn auch etwas destillirtes Wasser mit dem Meerwasser gemischt wurde.

Sobald die Flaschen mit Meerwasser gefüllt zurückgekommen waren, wurde die Zukorkung untersucht und in allen Fällen genügend gefunden, und die Flaschen wurden dann in ein Lokal gestellt, wo die Temperatur wenig variierte. Es war nun die Absicht, Wasserproben zu den chemischen und physikalischen Bestimmungen so gleichzeitig wie nur möglich abzuwägen, damit sich die Konzentration während der Zeit zwischen den Wägungen nicht verändern sollte. Da einige Analysen und Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wiederholt werden mussten, stellte es sich jedoch bald (nach der ersten Reihe von Bestimmungen des spezifischen Gewichtes) heraus, dass es notwendig war, die Wasserproben eine längere Zeit aufbewahren und zu jeder beliebigen Zeit ohne Konzentrationsveränderungen Wasser von ihnen nehmen zu können. Da man zugleich etwas von der in dem Wasser aufgelösten Luft wegschaffen musste, damit sie sich während der Dichtigkeitsbestimmungen bei hoher Temperatur nicht ausschiede, ging man folgendermassen vor.

Zwei Glasröhren wurden durch den Kork, wie in einer Spritzflasche, eingesetzt; die eine ging fast an den Boden der Flasche, während die andere nur wenig durch den Kork reichte. Auf diese Röhren wurden schwarze, ausgewaschene Kautschukschläuche gesetzt, welche mit Quetschhähnen geschlossen wurden. Mit einer Wasserluftpumpe wurde die Luft

aus einem grossen Glasbehälter ausgepumpt; wenn dieser fast luftleer war, wurde er nur durch einen Druck auf einen Quetschhahn einen Augenblick mit dem Luftraume der das Meerwasser enthaltenden Flasche in Verbindung gesetzt. Hierdurch wurde über dem Meerwasser ein luftleerer Raum zu Wege gebracht, ohne dass etwas merkbares vom Wasser zu verdampfen Zeit hatte. Der Kork mit den Glasröhren wurde dann mit geschmolzenem Kitt (einer Mischung von Wachs, Colophonium und Eisenoxyd) übergossen, welcher wegen der Luftverdünnung in der Flasche vollständig luftdicht schloss. Die Flasche wurde nun im Laufe einer halben Stunde mehrmals geschüttelt, sodass ein bedeutender Teil der absorbierten Luft an den luftverdünnten Raum abgegeben wurde, und dann erst enthielt die Flasche diejenige Wasserprobe, welche der Gegenstand einer physikalischen und chemischen Untersuchung sein sollte. Sollte etwas von dem Wasser aus der Flasche gebracht werden, so wurde mittelst eines kleinen Kautschukgebläses über dem Wasser Luftverdichtung hervorgerufen, sodass man nur durch den Quetschhahn der an den Boden reichenden Röhre einen Druck auszuüben brauchte, um das Wasser hinauszubebern. Um das Wasser in das Gefäss einzubringen, wo man es haben wollte, wurde niemals Saugung angewendet, da dadurch eine schädliche Verdampfung leicht entstehen konnte.

Die ersten Bestimmungen, welche an einer Wasserprobe stattfanden, waren immer die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, sodass der Luftgehalt des Wassers danach keine besondere Bedeutung hatte. Sobald deshalb die Proben zu der Dichtigkeitsbestimmung aus der Flasche genommen waren, wurde die Flasche bei einem ganz kleinen Überdruck hingestellt. Wenn der Quetschhahn das nächste Mal geöffnet wurde, musste also, wenn sich der Druck gehalten hatte, etwas Wasser hinausströmen. Dieses war immer der Fall, sodass man daraus schliessen konnte, dass Kork, Quetschhähne und Schläuche vollständig dicht waren. Durch direkte Dichtigkeitsbestimmung nach einem längeren Stehen zeigte es sich auch, dass diese Methode befriedigend war, während die Versuche feststellten, dass die weniger sorgfältige Methode der Aufbewahrung, welche zuerst angewendet wurde, ganz ungenügend war. Wenn etwas von dem Wasser nach einem längeren Stehen zur Analyse aus der Flasche gebracht werden sollte, liess man immer etwas Wasser ausströmen, ehe man dasjenige nahm, welches man benutzen wollte. Diese Massregel wurde getroffen, teils um die Salzkristalle wegzuspülen, welche sich in dem äusseren Ende des Schlauches festgesetzt hatten, teils um nicht dasjenige Wasser zu benutzen, welches in dem Kautschukschlauche und der Glasröhre enthalten gewesen war und Bestandteile derselben gelöst hatte. Damit sich dieses Wasser mit dem Wasser in der Flasche nicht mischte, war es auch von Bedeutung, dass der Druck in der Flasche (nach der Evakuierung) immer ein wenig höher als der atmosphärische war.

Bei den Chlorbestimmungen, welche von Cand. WöHLK ausgeführt wurden, wurde die Stärke der Silberlösung durch Titration der Wasserproben bestimmt, in welchen die Chlormenge früher genauer bestimmt worden war. Da die Wasserproben Nr. 3, 2, 1, 25 während der Zeit von der ersten Chlorbestimmung bis zur Festkittung des Korkes Konzentrationsveränderungen erlitten hatten, musste die Chlormenge deshalb durch die Dichtigkeitsbestimmung korrigirt werden. Ähnliche Korrekturen mussten bei den in denselben Wasserproben bestimmten Salzmengen angewendet werden.

II.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Von

Martin Knudsen.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	33
1. Arbeitslokal, Temperaturregulierung	35
2. Pyknometer	38
3. Thermometer und Temperaturbestimmung	43
4. Wage und Wägungen	45
5. Bäder zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes	55
6. Arbeitsmethode bei den vorläufigen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes. Korrekturen und Rechnungen	60
7. Resultate der Bestimmungen der spezifischen Gewichte. Berechnung der definitiven Werte	69
8. Verdünnungsversuche	86
9. Luftanalysen	89

Einleitung.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit konnte man, wenn von Meerwasser die Rede ist, zwischen der Pyknometermethode, der Wägung eines ins Wasser versenkten Körpers von bekanntem Rauminhalte und Gewicht, der Aräometermethode und der Methode der communizirenden Röhren wählen.

Diese letzte Methode, die mit so vorzüglichem Erfolg bei den neueren Bestimmungen der Ausdehnung destillirten Wassers angewandt worden ist, würde nach meinem Dafürhalten eine komplizirte Aufstellung und schwierige Messungen fordern, um die gewünschte Genauigkeit zu geben, und wurde deshalb nicht angewandt.

Die Benutzung der gewöhnlichen Stielaräometer ist wegen der variablen Oberflächenspannung des Wassers ausgeschlossen. Man würde dann vielleicht die Schwebemethode anwenden können, d. h. Bestimmung der Temperatur, bei der ein Körper bekannten Rauminhaltes und Gewichtes sich im Wasser schwebend erhält. Es ist indessen eine allgemeine Erfahrung, dass gerade die Temperaturbestimmung das schwierigste bei einer genauen Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist, und es leuchtet ein, dass sie schwieriger wird, wenn die Temperatur schnell variirt, als wenn sie langsam variirt. Soll man deshalb die grösstmögliche Genauigkeit erreichen, so muss man wo möglich suchen, die Temperatur konstant zu erhalten, und somit wird es unvorteilhaft sein, die Schwebemethode anzuwenden. Seit einiger Zeit ist diese Methode bei schnellen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes des Meerwassers vom Professor Nansen angewandt worden, und die Methode scheint bedeutende Vorteile darzubieten, wenn man nicht die grösstmögliche Genauigkeit bezweckt.

Gegen die Methode, bei der man einen ins Meerwasser versenkten Körper bekannten Rauminhaltes und Gewichtes wägt, kann man einwenden, dass eine freie Oberfläche des Meerwassers zur Passage des Aufhängefadens notwendigerweise erforderlich ist, und durch diese Oberfläche wird das Meerwasser während einer Bestimmung seine Konzentration leicht verändern können. Nennt man das spezifische Gewicht des Meerwassers s und benutzt man bei der Bestimmung einen Rauminhalt v ccm. mit einem Gewichte p gr., so hat

man $s = \frac{\rho}{v}$. Verändert man nun den Rauminhalt und das Gewicht dadurch, dass dv ccm. destillirten Wassers hinzugesetzt wird, so wird die Veränderung des spezifischen Gewichtes ds :

$$ds = \frac{vdp - \rho dv}{v^2}$$

oder, indem wir annähernd $dv = d\rho$ haben,

$$ds = \frac{v - \rho}{v^2} dv = - (s - 1) \frac{dv}{v}.$$

Hat man Meerwasser mit einem spezifischen Gewichte 1.03 und wird bei der Bestimmung 1 Liter benutzt, so sieht man also, dass man, um eine Vergrößerung des spezifischen Gewichtes von 10^{-6} zu erhalten, $dv = \div \frac{1}{1000(s-1)} = \div \frac{1}{30}$ ccm. haben wird, und eine so geringe Veränderung wird man schwerlich vermeiden können, wenn das Meerwasser eine Zeitlang mit einer freien Oberfläche stehen soll, die sich nicht sehr klein machen lässt.

Die oben angeführten Gründe waren die wichtigsten, weshalb die Pyknometermethode bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gewählt wurde. Da sich die Bestimmung des spezifischen Gewichtes am leichtesten bei 0° ausführen lässt, und da man bei dieser Temperatur, indem man sich vom Thermometer unabhängig macht, die grösste Genauigkeit erhalten kann, wurde das spezifische Gewicht aller Wasserproben bei 0° bestimmt.

Es war gefordert, dass die Ausdehnung des Meerwassers durch Wägung eines ins Wasser versenkten Körpers bestimmt werden sollte. Aus obenstehender Berechnung wird es indessen klar sein, dass sich bei dieser Methode Fehler leicht einschleichen können, wenn man mit Meerwasser von bedeutendem Salzgehalte arbeitet. Es war deshalb zu wünschen, durch zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei verschiedenen Temperaturen die Ausdehnungsbestimmungen kontrolliren zu können. Ausser 0° wurde als eine Temperatur, welche in der Hydrographie vielfach angewandt wird, $17^\circ,5$ zu diesem Zwecke gewählt. Es ergab sich indessen, dass es unmöglich war, diese Temperatur zu benutzen, da mehrere Bestimmungen im Sommer ausgeführt werden sollten und man natürlich eine Temperatur wählen musste, welche auch dem Arbeitszimmer gegeben werden konnte. Die Temperatur musste folglich höher genommen werden, und es wurde 25° gewählt. Die Kontrolle der Ausdehnungsbestimmungen wurde hierdurch etwas schärfer, und es zeigte sich, dass die Temperatur des Zimmers nur ein einziges Mal im Laufe des Sommers höher als gewünscht wurde.

1. Arbeitslokal. Temperaturregulierung.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden in einem Raum, im Erdgeschoss der polytechnischen Lehranstalt gelegen, von $7\frac{1}{2} \times 4\frac{1}{2}$ Meter Bodenfläche und $4\frac{1}{2}$ hoch, vorgenommen. Von einem Raum, der bei genauen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gebraucht werden soll, muss man fordern, dass es möglich ist, die Temperatur des Raumes konstant zu erhalten, und dass die Wage, die benutzt wird, nur in geringem Grade Erschütterungen ausgesetzt ist. In diesen Beziehungen war das benutzte Zimmer durchaus nicht tadellos; es war aber kein besseres aufzutreiben.

Um die Wage fest aufstellen zu können, wurden die Dielenbretter gerade über einem Pfeiler im Keller weggenommen, und der Tisch der Wage wurde auf diesen Pfeiler gestellt, welcher mit Beton bis zur Höhe des Fussbodens aufgebaut wurde.

Sowohl aus Rücksicht auf die Wägungen als auf das Bestreben, die Temperatur des Wasserbades konstant zu erhalten, musste man im Zimmer einen Thermoregulator einrichten. Zur Erwärmung wurden Gasöfen benutzt, und wenn die Temperatur einen gewissen Wert, ca. 25° , erreichte, liess ein Thermometer die Zuleitung des Gases zum Teil aufhören, sodass die Temperatur wieder sinken konnte, bis das Thermometer aufs neue das Gas zuströmen liess, wenn die Temperatur auf den gewählten Wert hinabgesunken war. Da das Zimmer nach Süden gelegen war, musste man mittels Marquiesen vor den Fenstern das Eindringen der direkten Sonnenstrahlen verhindern.

Das Thermometer zur Regulierung der Zimmertemperatur wurde dicht an der Wage und dicht an dem Wasserbade des Pyknometers aufgestellt. Es wurde folgendermassen eingerichtet. Die Glasröhre *A E* auf Fig. 1 wurde wie ein Barometer mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. In dem obersten ca. 1 cm. weiten, 45 cm. langen Teile der Röhre sind die Platindrähte *A*, *B*, *C* und *D* eingeschmolzen. Unten an *E* ist die Röhre umgebogen und erweitert sich in die 4 cm. weite Kugel *F*, von wo die ca. 8 mm. weite Glasröhre *G* aufwärts geht. Die Seitenröhre *H*, welche mit einem Hahn versehen ist, verlängert sich aufwärts in eine 65 cm. lange, ca. 1 cm. weite Glasröhre. Der ganze Apparat ist ca. 150 cm. hoch und an ein hölzernes Stativ befestigt. Die Röhre *G*, welche oben verschlossen ist, ist der eigentliche Thermometerbehälter und deshalb aus dünnwandigem Glase gemacht. Über dem Quecksilber in *G* ist etwas Chloräthyl angebracht, wenigstens so viel, dass es imstande

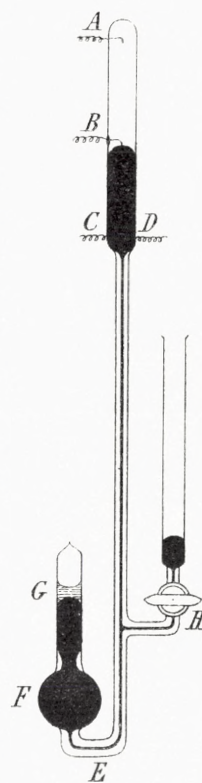


Fig. 1.

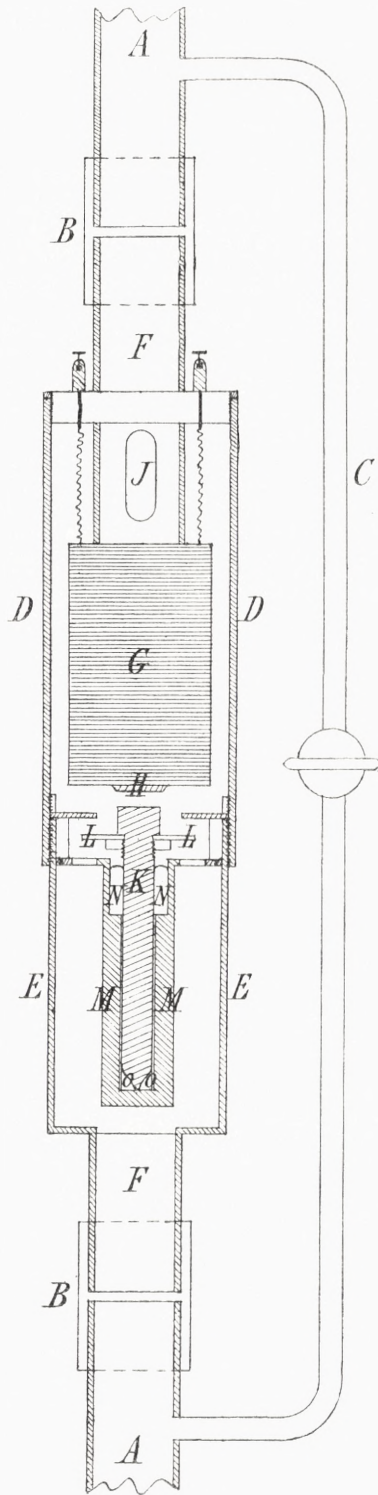


Fig. 2.

ist, *G* ganz mit gesättigtem Dampfe zu füllen; die atmosphärische Luft ist aus *G* vollständig ausgekocht. Auf das Quecksilber in *G* wird folglich der Druck wirken, welchen gesättigter Chloräthyl Dampf bei der vorhandenen Temperatur ausübt; und dieser Druck ändert sich stark mit der Temperatur, ca. 40 mm. Quecksilberdruck pro 1 Grad Temperaturänderung bei 25°. Steht das Quecksilber bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 25°, gerade unter dem Platindraht *B*, so wird es, wenn *G* erwärmt wird, über *B* hinaufsteigen und zwischen den Platindrähten *D* und *B* einen elektrischen Strom schliessen. Sinkt die Temperatur wieder, so wird der Strom unterbrochen. Mittels des Hahns *H* und der langen Glasröhre über demselben kann man leicht etwas Quecksilber in den Apparat hineinbringen oder aus demselben herausnehmen und so bewirken, dass es für eine beliebige Temperatur regulirt. Sollte der Behälter *G* aus Versehen stark erwärmt werden, so wird das Quecksilber gegen *A* hoch hinaufsteigen; dazu ist eine grosse Menge Quecksilber erforderlich, weshalb der Behälter *F* so gross gemacht ist, dass das Quecksilber nicht unter denselben hinabsinken kann, bevor es die ganze Röhre *AD* gefüllt hat. Diese Massregel wurde getroffen um zu verhindern, dass das Chloräthyl in die Torricellische Leere über dem Quecksilber in *AD* hinaufsteige. Da die Unterbrechung des Stromes im luftleeren Raume vorging, entstand kein Funke, obgleich man einen Strom von 0.05 Amp und 220 Volt und eine ziemlich bedeutende Selbstinduktion benutzte. Das Thermometer ist wie schon bemerkt sehr empfindlich und fungirte während der ganzen Arbeit zu vollkommener Zufriedenheit ohne der Besichtigung oder Reparatur zu bedürfen. Die Herstellung bot keine besonderen Schwierigkeiten dar. Nachdem der Apparat mit Quecksilber gefüllt und sorgfältig ausgekocht war, wurde er auf einen Tisch mit dem Behälter *AD* schräg aufwärts gelegt, sodass das Quecksilber *AD* ganz füllte und bis ca. 15 cm. vom obersten Ende von *G* hinaufstieg. Etwas Eis wurde um *G* herum gepackt und

eine reichliche Menge Chloräthyl aus einer Glastube in die Röhre hineingespritzt. Das Eis wurde nun auf kurze Zeit weggenommen, wodurch das Chloräthyl zu lebhaftem Sieden gebracht wurde und alle Luft austrieb; darauf wurde das Eis wieder um die Röhre herum gelegt, sodass es das Chloräthyl umschloss, und die Röhre wurde oben zugeschmolzen. Der Behälter *G* wurde nun in einem Wasserbade von 25° angebracht und die Quecksilbermenge mittels des Hahns *H* so abgepasst, dass das Quecksilber gerade bis zum Platindraht *B* hinaufreichte. Das Thermometer wird dann für diese Temperatur reguliren.

Das Gasventil ist in Fig. 2 schematisch dargestellt; es war zwischen die Gasröhren *AA* hineingeschoben an einer Stelle, wo diese senkrecht liefen, und wurde durch die Gummischläuche *BB* damit verbunden. *C* ist eine enge Metalröhre mit Hahn, wodurch das Gas um das Ventil herum passieren kann. Das Ventil selbst ist in den beiden Metallröhren *DD* und *EE* eingeschlossen, die, wie die Figur zeigt, zusammengeschraubt und an deren Enden die Gasröhrenstücke *FF* befestigt sind. Ans oberste Gasröhrenstück *F* ist das Solenoid *G* mit dem Eisenkerne *H* befestigt. Das Loch *I* in der Gasröhre bildet die Passage für das Gas. Wenn das Thermometer den elektrischen Strom durch das Solenoid schliesst, wird das Eisenstück *K*, auf welchem die Platte *L* angebracht ist, gehoben, und diese bewirkt dann, wie es aus der Figur leicht hervorgehen wird, dass das Ventil das Durchströmen des Gases völlig verhindert, das jetzt nur durch die Röhre *C* gehen kann. Der unterste Teil des *K* ist cylindrisch abgedreht und passt in die unten verschlossene Messingröhre *M* hinein, in welche Vaselineöl gegossen ist. Wenn der Elektromagnet *K* aufwärts zieht, wird dieses sich ganz langsam bewegen, indem das Vaselineöl durch die enge Passage zwischen *K* und der Messingröhre *M* von *NN* bis *OO* hinabströmen muss. Dieses Dämpfen der Schnelligkeit des Ventildeckels zeigte sich durchaus notwendig, denn ohne diese Vorrichtung würde sich *K*, wenn der Strom geschlossen wird, mit grosser Schnelligkeit aufwärts bewegen und dadurch bewirken, dass die Flammen aller Öfen erlöschten, statt mit schwacher Flamme zu brennen wegen der Gaszuleitung durch die Seitenröhre *C*.

Die Gasöfen. Von dem Ventile verlängerten sich die Gasröhren bis zum Fussboden des Zimmers hinab und liefen, auf dem Fussboden liegend, an den Wänden entlang. Die Gasöfen waren aus Eisenblech gemachte Kasten, 80 cm. hoch, 45×17 cm. breit. Es wurden vier benutzt, möglichst weit von einander angebracht. Der Kasten aus Eisenblech hatte des Zuges wegen, und damit man das Gas anzünden konnte, einen Ausschnitt unten. Der Ofen wurde quer über der Gasröhre an dem Fussboden befestigt. Die Gasröhre wurde mit einer kurzen Röhre versehen, welche in den Ofen hineinführte, und auf dieser wurde wieder eine horizontale, an beiden Enden verschlossene, mit 8 kleinen Löchern versehene Röhre angebracht. Durch diese strömte das Gas aus und wurde angezündet.

Um den Flammen eine passende Höhe zu geben, wenn das Ventil offen war, wurde über dem Ventile der Hauptröhre ein Hahn angebracht, mit welchem die Gaszuleitung je nach der Jahreszeit regulirt wurde. Des Sommers, wenn nur eine unbedeutende Wärmezufuhr erforderlich war, wurden nur der eine oder zwei der Öfen benutzt. Um die Verbrennungsprodukte wegzuschaffen wurde über alle Öfen eine Ofenröhre gelegt, welche in den Schornstein mündete. Die ganze Aufstellung war natürlich sehr provisorisch, wirkte aber doch zu vollkommener Zufriedenheit. Der Sicherheit wegen wurde so lange die Öfen brannten im Lokal Wache gehalten, wenn nicht gearbeitet wurde. Die Wache musste dann zugleich die Maschine bedienen, welche das Umrühren des Wasserbades besorgte; dieses wird später genauer besprochen werden.

2. Pyknometer.

Zu den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei 0° wurde ein Pyknometer der Form benutzt, welche Fig. 3 zeigt, vom Thermometerfabrikanten Richter in Berlin hergestellt.

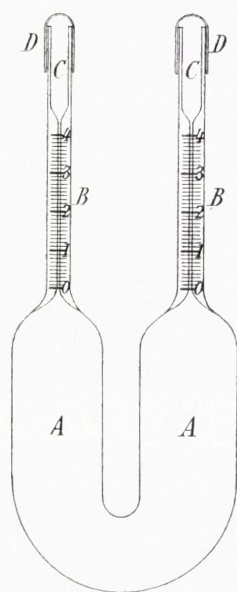


Fig. 3.

Die benutzte Glassorte war Jenaer Normalglas 59^{III}. Der Pyknometerbehälter *A* war eine U-förmige Röhre, die ca. 60 cm. fasste. Die Röhrenstücke *B B* hatten einen inneren Querschnitt von ca. 0,5 mm.² und waren ca. 8 cm. lang. Oben dehnte sich der innere Querschnitt aus und bildete die beiden Behälter *C C*, die mit den Kappen *D D* verschlossen werden konnten. Obgleich die Kappen gut zugeschliffen waren, fand es sich bei den Proben, dass sie nicht dicht genug schlossen. Sie wurden deshalb mit Pariser Rot nachgeschliffen, bis die Schleifflächen ganz polirt waren und man rund umher die Farben der dünnen Lamellen sehen konnte, wenn die Kappen trocken aufgesetzt wurden. Dieses Pyknometer wurde mit Nummer 3, die Schenkel und die dazu gehörigen Kappen wurden mit Nummer 5 und 6 bezeichnet. An den Schenkeln wurde, wie die Fig. zeigt, eine sehr feine Millimeterteilung angebracht. An der Rückseite jedes einzelnen Schenkels wurde ein feiner Strich zur Benutzung bei den Parallaxebestimmungen angebracht. Zu den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei Zimmertemperatur ca. 25° wurde Pyknometer Nummer

4, mit den Schenkeln und den dazu gehörigen Kappen Nr. 7 und 8 bezeichnet, benutzt. Es unterschied sich von Pyknometer Nr. 3 nur dadurch, dass die Erweiterungen *C C* fehlten, und dass die Teilungen der Kapillarröhre infolgedessen von 0 bis 5 cm. gehen konnten, während sie in Pyknometer 3 nur von 0 bis 4 cm. gingen.

Um die Pyknometer zu den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes zu benutzen, wie es später näher erklärt werden soll, musste man finden: das Gewicht des leeren Pyknometers mit den Kappen, den Rauminhalt der Glasmasse, den Rauminhalt des Pyknometerbehälters bis zu den beiden Nullstrichen hinauf, die Rauminhalte von den Nullstrichen bis zu jedem Teilstrich an den Schenkeln, den Kompressibilitätskoeffizienten der Glasmasse, die Veränderungen des Rauminhaltes des Pyknometerbehälters bei äusserem und innerem Druck, die Lage der Parallaxestriche an der Rückseite der Schenkel und endlich, was Pyknometer Nr. 4 betrifft, zugleich den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glasmasse.

Die Wägung der leeren Pyknometer geschah auf die unten beschriebene Weise.

Der Rauminhalt der Glasmasse wurde mittels einer hydrostatischen Wage bestimmt, indem das Pyknometer mit den dazu gehörigen Kappen in destillirtem Wasser gewogen wurde. Die gewöhnlichen Korrekturen wurden so angewandt, dass der Rauminhalt mit einem Fehler, der kleiner als 1 mm.³ ist, bestimmt wurde.

Der Rauminhalt der Glasmasse des Pyknometers 3 war 15·8805 ccm.³
 - - - - - 4 - 15·5473 ccm.³

Der Rauminhalt des Pyknometerbehälters bis zum Nullstriche wurde durch eine Reihe von Wägungen mit destillirtem Wasser bestimmt. Da man bei jeder einzelnen Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Meerwassers diesen Wert mittels Wägungen mit destillirtem Wasser korrigirte, war es nicht vonnöten, diese Bestimmung mit grosser Genauigkeit auszuführen. Dass dies dennoch geschehen ist, hat den Zweck die Korrekturen so klein als möglich zu machen.

Wenn die Temperatur der Glasmasse 0° ist, so ist der innere Rauminhalt V_0 bis zu den Nullstrichen beim Gewichte p von destillirtem Wasser, von welchem bei 0° a mm.³ über den Nullstrichen stehen, durch die Formel

$$V_0 = \frac{p - ad_0}{d_0}$$

bestimmt, wobei d_0 das spezifische Gewicht destillirten Wassers bei 0° ist. Für Pyknometer Nr. 3 wurde bei allen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes für V_0 ein Wert benutzt, welcher als Mittelwert sämtlicher Wägungen destillirten Wassers bestimmt worden war, die vom 18. Juni bis zum 1. Juli 1900 ausgeführt wurden. Dieser Wert war für Pyknometer Nr. 3 $V_0 = 59·745461$ ccm.³.

Ist die Temperatur der Glasmasse z. B. 25°₇, so ist der innere Rauminhalt $V_{25·7}$ des Pyknometerbehälters bis zu den Nullstrichen durch folgende Formel bestimmt, wobei p das Gewicht destillirten Wassers, von welchem a mm.³ über den Nullstrichen bei der Temperatur t stehen, und $v_{25·7}$ den Rauminhalt von 1 gr. destillirten Wassers bei 25,°₇

bedeutet, während γ der Unterschied zwischen dem Ausdehnungskoeffizient des Wassers und dem des Glases ist

$$V_{25.7} = p[v_{25.7} + \gamma(t - 25.7)] - a.$$

Da $t - 25.7$ nur eine kleine Grösse ist, wird man aus dieser Formel mit hinlänglicher Genauigkeit $V_{25.7}$ finden können. Auf ähnliche Weise werden $V_{24.6}$ und $V_{24.4}$ gefunden. Es ist so benutzt worden

für Pyknometer Nr. 4	$V_{25.7} = 60.448486$	ccm. ³	vom 18. Juni bis zum	1. Juli 1900
-	-	-	-	-
-	$V_{24.4} = 60.447137$	-	-	10. Aug. - - 13. Sept. -
-	$V_{24.6} = 60.445708$	-	-	11. Okt. - - 14. Dec. -

Während $V_{25.7}$ und $V_{24.4}$ aus denselben Beobachtungen berechnet sind, liegen andere Beobachtungen dem $V_{24.6}$ zu Grunde.

Die Rauminhalte a von den Nullstrichen zu jedem der anderen Teilstriche an den Pyknometerschenkeln wurden folgendermassen bestimmt. Zuerst wurden mittels einer Mikrometerschraube und des Mikroskops die Teilungsfehler der einzelnen Teilungen bestimmt, dann wurden die Röhren mittels eines ca. 1 cm. langen Quecksilberfadens kalibriert und endlich wurde der absolute Wert des Rauminhaltes zwischen zwei weit von einander liegenden Teilstrichen durch Wägung der dazwischen befindlichen Menge Quecksilber bestimmt. Bei dieser Berechnung des Rauminhaltes wurde auf den Meniscus des Quecksilberfadens, welcher durch eine besondere Ausmessung bestimmt wurde, und auf die Temperatur, bei der die Ausmessungen erfolgten, gebührende Rücksicht genommen. Für Pyknometer Nr. 3 wurde nun für jeden einzelnen Schenkel eine Tabelle berechnet, welche den Rauminhalt a vom Nullstriche bis zu jedem der Millimeterstriche hinauf, also im ganzen für jeden Schenkel 40 Werte, angibt. Diese Rauminhalte sind unter der Voraussetzung berechnet, dass die Temperatur der Glasmasse 0° war. Für Pyknometer 4 wurden ähnliche Tabellen über a mit im ganzen 50 Werten für jeden Schenkel in der Voraussetzung berechnet, dass die Temperatur der Glasmasse 25° war. Bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden an den Pyknometerschenkeln Hundertstel von Millimetern abgelesen, und da der Querschnitt der Schenkel ca. $\frac{1}{2}$ mm.² war, musste man die Werte des a in den Tabellen und bei den Interpolationen mit Tausendsteln von Kubikmillimetern ausdrücken.

Die Zusammendrückbarkeit der Glasmasse wurde nach Landolt und Börnstein zu 2×10^{-6} für eine Atmosphäre gesetzt.

Die Veränderungen des Rauminhaltes der Pyknometerbehälter bei äusserem und innerem Druck. Unter der Voraussetzung, dass diese Grössen gleich sind, wurde die Ausdehnung des Glases bei innerem Druck folgendermassen bestimmt. Das Pyknometer wurde bis in die Schenkel hinauf mit destillirtem Wasser gefüllt. Die beiden Schenkel wurden durch Kautschukschläuche und eine T-förmige Röhre mit einem kleinen Kautschukgebläse und

einem Quecksilbermanometer verbunden. Mittels des Kautschukgebläses wurde der Druck auf das Wasser des Pyknometers um ca. 300 mm. Quecksilber vergrößert, und das entsprechende Sinken der Wasseroberflächen in den Schenkeln wurde abgelesen. Indem man nun von der so bestimmten Veränderung des Gesamtvolums die Veränderung des Rauminhaltes subtrahirt, welche durch die Zusammendrückbarkeit des destillirten Wassers bei der vorhandenen Temperatur allein verursacht wird, hat man Daten zur Berechnung der Verminderung des Rauminhaltes, welche in den beiden Schenkeln zusammen entsteht, wenn sich das Glas bei einem innerem Druck von 1 cm. Wasser ausdehnt. Sie war

$$\begin{array}{r} \text{für Pyknometer Nr. 3} \quad 0\cdot002 \text{ mm.}^3 \\ \text{— — — — — 4} \quad 0\cdot003 \text{ mm.}^3 \end{array}$$

Die Lage der Parallaxestriche an der Rückseite der Schenkel. Die Ablesungen des Wassers in den Pyknometern und des Standes des Quecksilbers im Thermometer wurden mittels eines Fernrohrs vorgenommen, welches so aufgestellt wurde, dass die Entfernung zwischen Objektiv und Gegenstand ca. 80 cm. war. Das Fernrohr war mit Okularmikrometer mit Fäden wie nebenstehende Fig. 4 versehen. Das liegende Fadenkreuz und die beiden parallelen Fäden dicht neben einander werden von der Mikrometerschraube bewegt. Die Brennweite des Objektivs war 21 cm. Das Okular vergrößerte ca. 10 mal. Ein kleiner Spiegel, 1 cm. lang und 0·6 cm. breit und ohne andere Belegung an der Rückseite als die Versilberung selbst, wurde mittels eines Kautschukrings an der Vorderseite des Pyknometerschenkel angebracht; quer über das Objektiv des Fernrohrs wurde ein dicker, weisser Zwirnsfaden ausgespannt, welcher von einer Glühlampe beleuchtet wurde. Das Fernrohr wurde nun so eingestellt, dass man den festen, horizontalen Faden des Okularmikrometers mit dem Spiegelbilde des Zwirnsfadens im kleinen Spiegel zusammenfallen sah. Die Achse des Fernrohrs wird dann zur Spiegelfläche und dadurch mit hinlänglicher Genauigkeit zum Pyknometerschenkel senkrecht sein. Sodann wurde das Fernrohr auf den Pyknometerschenkel selbst eingestellt und die Lage des Parallaxestriches bestimmt. Für Pyknometer Nr. 3, Schenkel 5, liegt der Parallaxestrich an der Teilung: 2·023, Schenkel 6: 2·029. Für Pyknometer Nr. 4, Schenkel 7: 2·521, Schenkel 8: 2·520. Bei jeder Ablesung des Standes des Wassers im Pyknometerschenkel wird zugleich die Lage des Parallaxestriches abgelesen. Ist die Achse des Fernrohrs nicht senkrecht zum Schenkel, und findet man, dass der Parallaxestrich X mm. zu hoch gelegen ist, muss man von der Ablesung des Standes des Wassers $\frac{X}{2}$ abziehen.

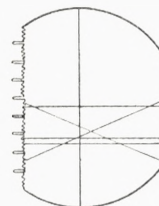


Fig. 4.

Die Mikrometertrommel war in 100 Teile geteilt, und eine Ablesung wurde nun auf die Weise vorgenommen, dass man mittels des Fernrohrs den Stand des Wassers ablas, indem man Zehntel von Millimetern z. B. 1·63 schätzte.

Darauf wurden die parallelen Fäden des Mikrometers auf den Teilstrich 1·6, sodann auf den Meniskus des Wassers und dann auf den Teilstrich 1·7 eingestellt, und die Ablesungen an der Mikrometertrommel jedesmal notirt. Dieselbe Operation wird wenigstens noch einmal wiederholt, und auf ganz ähnliche Weise wird darauf die Lage des Parallaxestriches bestimmt. Als Beispiel diene eine Bestimmung des Standes des Wassers im Schenkel 6 mit der dazu gehörigen Ausrechnung nach dem Journale:

Schenkel 6

Ablesung nach Schätzung	Ablesungen an der Mikrometertrommel		Ablesungen an der Mikrometertrommel						
	Teilstrich 1·6	57 ₄₅	59 ₄₄	Teilstrich	2·0	56 ₄₄	58 ₃₉	58 ₄₀	
1·63	Meniskus	(1)02 ₁₇₅	(1)03 ₁₇₃	Der Parallaxestrich	(1)00 ₁₇₃	97 ₁₇₁	98 ₁₇₃		
	Teilstrich 1·7	(2)32	(2)32	Teilstrich	2·1	(2)29	(2)29	(2)31	
			26	25			25	23	23

Die Mikrometer-
ablesung **1·625**
Parallaxekorr. + **2**
Korr. Ables. **1·627**

Die Zahlen mit den kleinen Typen, welche zwischen den Ablesungen an der Mikrometertrommel für den zuerst angeführten Teilstrich und den Meniskus oder den Parallaxestrich angebracht sind, sind die Differenz zwischen den dazu gehörigen Ablesungen. Die unterste Zahl mit den kleinen Typen ist die Differenz zwischen den Ablesungen für die beiden Teilstriche. Für die erste Ablesung des Meniskus hat man also den Stand $\frac{45}{175}$ mm. = 0·26 mm.; das ist die Zahl, welche mit fetten Typen gedruckt ist. Ebenso für die übrigen Ablesungen. Die beiden Ablesungen des Meniskus haben also, statt der Ablesung nach Schätzung 1·63, 1·626 und 1·625 gegeben, während die drei Ablesungen des Parallaxestrichs 2·025, 2·023 und 2·023 gegeben haben. Wird nur die erste dieser Ablesungen benutzt, so ist der Parallaxestrich, dessen Platz ohne Parallaxe 2·029 ist, also um 0·004 mm. zu niedrig abgelesen. Die Korrektion für den Meniskus ist folglich + 0·002. Wird diese Korrektion zur Meniskusablesung 1·625 addirt, so bekommt man den Stand 1·627. Werden die Parallaxestrichablesung 2·023 und die Meniskusablesung 1·626 benutzt, so bekommt man dasselbe Resultat. Eine Ablesung der beiden Schenkel eines Pyknometers dauerte auf diese Weise ca. 5 Minuten.

War die Oberflächenspannung abnorm, so wurde zugleich die Entfernung h zwischen der Tangentialebene an den Meniskus und der Kante, wo Wasser, Glas und Luft zusammenstossen, abgelesen; der Rauminhalt v des Wassers über dem untersten Punkte des Meniskus wurde aus $v = \frac{\pi}{2} h (\rho^2 - \frac{1}{3} h^2)$ berechnet, wo ρ der Radius der Röhre ist. Bei vollständiger Benetzung ($h = \rho$) ist $v = 0·067$ mm.³; bei unvollständiger Benetzung ist eine

Korrektion anzuwenden, welche einer Tabelle, aus der $\text{Korr.} = -\left(0.067 - \frac{\pi}{2}h(\rho^2 - \frac{1}{3}h^2)\right)$ berechnet, entnommen wird.

Die thermische Ausdehnung der Glasmasse für Pyknometer 4 wurde durch direkte Beobachtung mit destillirtem Wasser bestimmt, indem das Steigen in den Pyknometerschenkeln für eine gewisse Temperatursteigerung gemessen wurde. Es fand sich, dass der Ausdehnungskoeffizient innerhalb der Versuchsfehler mit dem von M. THIESEN, K. SCHEEL und L. SELL (Zeitschrift für Instrumentenkunde 16 pag. 49, 1896) für Jenaer Glas 59^{III} gefundenen übereinstimmte, und er wurde gleich 17.17×10^{-6} gesetzt.

3. Thermometer und Temperaturbestimmung.

Bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei Zimmertemperatur wurde das Pyknometer in ein Wasserbad getaucht, welches später genauer beschrieben wird. Die Temperatur des Wasserbades wurde so konstant, wie nur möglich, gehalten und bei jeder Ablesung des Pyknometerstandes bestimmt. Bei dieser Temperaturbestimmung wurde ein mit Nr. 54 bezeichnetes Stabthermometer benutzt, welches, wie die Pyknometer, von Thermometerfabrikant Richter in Berlin aus Jenaer Normalglas 59^{III} gefertigt war. Der Behälter desselben hatte eine Länge von 8 cm., einen äusseren Durchmesser von 5.5 mm. Der Abstand von dem oberen Teile des Behälters bis zum Anfang der Skala betrug 15 cm. Die Skalenteile waren $\frac{1}{10}$ Grade, gingen von $\div 5^\circ$ bis zu 42° und erstreckten sich über 38 cm. Jeder Grad hatte also eine Länge von ca. 0,8 cm. Die Thermometer-
röhre hatte einen kreisförmigen Querschnitt. Zu den Ausdehnungsbestimmungen wurden Thermometer ähnlicher Art bestellt. Um den wahren Wert der Einteilungen zu finden, wurde ein ähnliches Thermometer mit Skala von 0° — 50° , über der Skala mit einer Erweiterung versehen, und dann mit Skala von 98° — 102° bestellt. Dieses Thermometer sollte auf der physikalisch-technischen Reichsanstalt vollständig untersucht werden, konnte aber leider vor Abschluss der Arbeit nicht geliefert werden. Als Normalthermometer wurde deshalb ein altes, aber sehr gutes Thermometer, mit Nr. 4547 bezeichnet, angewendet, welches der physikalischen Sammlung der polytechnischen Lehranstalt gehört. Dieses Thermometer ist von Tonnelot gefertigt, die Glasmasse ist »verre dur«. Die Skala hat $\frac{1}{10}$ Grade und geht von 0° — 100° . Die Länge eines jeden $\frac{1}{10}$ Grades ist ca. 0,6 mm. Das Thermometer ist auf dem »Bureau international des poids et mesures« untersucht und mit einer vollständigen Korrektionstabelle versehen.

Um die Korrekturen des Thermometers Nr. 54 zu bestimmen, wurden zuerst die Teilungsfehler durch Ausmessung auf einer Teilmaschine bestimmt. Dann wurde die Röhre mittels eines Quecksilberfadens von 1° Länge von 17° — 30° kalibriert und dann Thermometer Nr. 54 bei 18° , 21° , 24° , 27° , 30° mit dem Normalthermometer 4547 verglichen, worauf die Nullpunkte für beide Thermometer bestimmt wurden. Die Vergleichung wurde in der Weise unternommen, dass beide Thermometer in ein grosses cylindrisches Dewar'sches Gefäss, welches Wasser enthielt, gesenkt wurden. Mittels des Regulatorthermometers und der Gasöfen wurde die Temperatur des Zimmers regulirt, sodass sie genau diejenige wurde, bei welcher jede einzelne Vergleichung stattfinden sollte. Die Ablesung fand mit

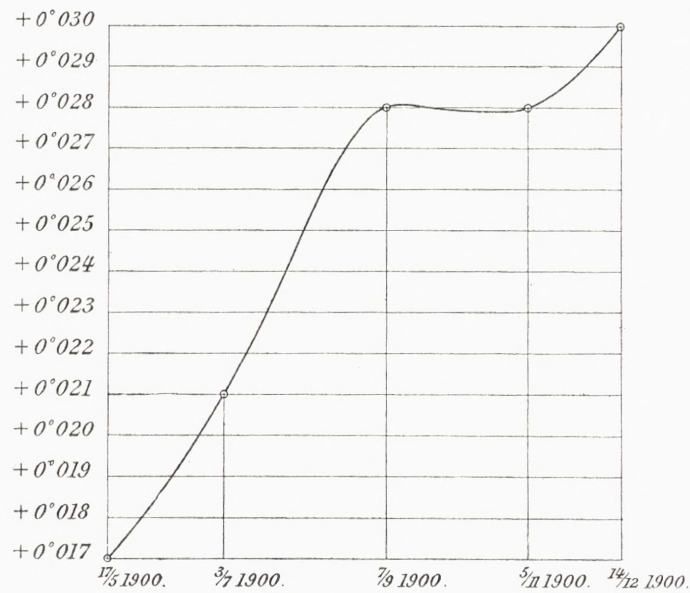


Fig. 5.

dem Seite 41 beschriebenen Fernrohre statt, Parallaxenfehler wurden in der an derselben Stelle erwähnten Weise vermieden, indem kleine Spiegel an derjenigen Stelle der Thermometerröhre befestigt wurden, wo die Ablesung unternommen werden sollte. Diese Methode wurde sicherer und namentlich leichter anwendbar gefunden, als das gewöhnliche Verfahren, wo man das Thermometer um seine Achse dreht und dann den Stand sowohl von der Vorderseite als auch von der Rückseite abliest. Wurde die Vergleichung bei 18° und 30° zu Grunde gelegt, so fand man, dass der Fehler der Differenz dieser beiden Punkte verschwindend war. Mittels der Ergebnisse des Kalibrirens, der Korrekturen des Wasserstoffthermometers u. s. w. wurde jetzt eine Tabelle über die jedem einzelnen Zehntelgradstrich entsprechende Temperatur berechnet, wie auch über diejenigen Temperaturen, welche

dem am Thermometer 54 bei den Vergleichen bei 21° , 24° und 27° abgelesenen Stande entsprechen. Da diese Temperaturen dieselben wie die durch das Normalthermometer bestimmten waren, hatte man eine Kontrolle der Sicherheit der Korrekionsbestimmungen. In der Tabelle über die einem jeden Skalenteile entsprechenden Temperaturen sind Teilungsfehler und Kaliberfehler aufgenommen, und ferner der Fehler für den inneren Druck, indem das Thermometer immer in vertikaler Stellung benutzt wurde. Die Angaben müssen dann beim Gebrauche durch den Nullpunktsfehler und die Korrektion für äusseren Druck korrigirt werden. Der Nullpunkt des Thermometers wurde 5 mal während der Versuchsreihen bestimmt, und die Veränderungen wurden wie in Fig. 5 graphisch dargestellt, wo die Angaben des Thermometers bei Temperatur 0° als Ordinaten, die Zeit als Abszisse eingezeichnet sind. Aus dieser Kurve wurde die Nullpunktskorrektion für jeden einzelnen Tag während der Versuche bestimmt.

Bei den täglichen Temperaturbestimmungen wurde das Thermometer ebenfalls mittels Ablesefernrohrs abgelesen. Eine elektrische Glühlampe wurde zwischen dem Fernrohre und dem Thermometer ein wenig ausserhalb der Fernrohrachse angebracht; dadurch wurde ein Stück weisses Papier beleuchtet, welches dicht hinter das Thermometer gestellt wurde und so den Hintergrund für die Ablesung des Quecksilbermeniskus und des sich am nächsten oberhalb des Quecksilbers befindenden Teilstriches bildete. Der sich am nächsten unter der Oberfläche des Quecksilbers befindende Teilstrich wurde deutlich vor dem erleuchteten Quecksilber als Hintergrund gesehen. Die Fernrohrachse wurde bei jeder Ablesung senkrecht zum Thermometer gestellt, indem der erwähnte kleine Spiegel auf der Thermometerröhre unmittelbar oberhalb oder unterhalb der Oberfläche des Quecksilbers angebracht wurde.

4. Wage und Wägungen.

Zur Bestimmung des Gewichtes des Pyknometers wurde eine Wage von Paul Bunge in Hamburg benutzt. Diese Wage ist in der Preisliste der Firma S. 21 abgebildet und genauer beschrieben. Hier soll nur angeführt werden, dass die Schalen umgetauscht werden konnten, ohne dass man nötig hatte den Wagekasten zu öffnen, und ferner, dass der Zeiger mit einer Skala versehen war, welche durch ein in der Vorderseite des Wagekastens fest angebrachtes, mit Fadenkreuz versehenes Mikroskop zehnfach vergrössert abgelesen werden konnte. Das Ablesen mittels des Mikroskops wurde bei jeder Wägung benutzt.

Der Umtausch der Schalen wurde mittels einer Handhabe unter der Wage, das Arretiren mittels einer Handhabe auf der linken Seite des Wagekastens ausgeführt. Für

die Anwendung dieser Handhaben gilt die Regel, dass die Handhabe unter der Wage nur bewegt werden darf, wenn die Arretirhandhabe gegen den Observator gerichtet ist, und dass die Arretirhandhabe nur bewegt werden darf, wenn die Handhabe unter der Wage in einer von ihren äusseren Stellungen steht.

Eine jede Wägung wird jetzt in der folgenden Weise unternommen. Nachdem die Arretirhandhabe gegen den Observator gestellt worden ist, wodurch die Schalen von den Gehängen gehoben werden, sodass sie umgetauscht werden können, wird die Handhabe unter der Wage so weit wie möglich nach rechts gedreht, wenn sie nicht schon so steht. Das Pyknometer oder der zu wägende Gegenstand wird auf die rechte Schale gelegt, die Handhabe nach links gedreht, und die Gewichtstücke werden auf diejenige Schale gelegt, welche jetzt rechts ist. Die Handhabe unter der Wage wird rechts gedreht und die Thür des Kastens geschlossen. Dann wartet man eine halbe Stunde, damit die Luft

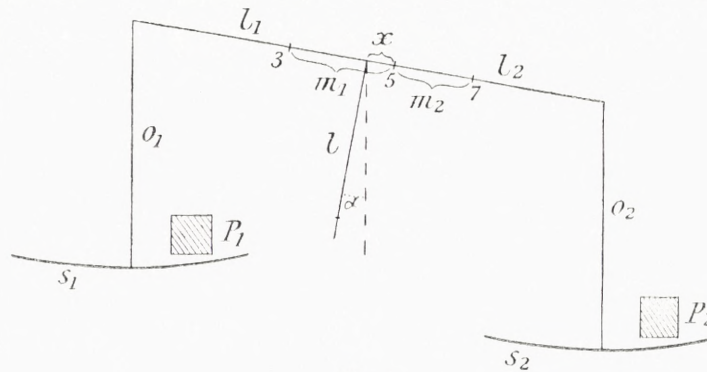


Fig. 6.

in dem Wagekasten in Ruhe versetzt und die Temperatur ausgeglichen werde u. s. w., und die Wägung selbst beginnt damit, dass die Handhabe unter der Wage links gedreht wird, die Wage wird mittels der Arretirhandhabe ausgelöst, und 7 auf einander folgende Ausschläge werden durch das Mikroskop beobachtet und aufnotirt. Die Wage wird arretirt, die Handhabe von links nach rechts gedreht und 7 auf einander folgende Ausschläge werden wiederum beobachtet und aufnotirt, indem man immer den ersten Ausschlag links nimmt. Es ist nun eine Doppelwägung ausgeführt; dieselbe wird wiederholt. Temperatur und Feuchtigkeitsgrad in dem Wagekasten werden abgelesen und der Luftdruck bestimmt. Aus den 7 Ausschlägen bei links gedrehter Handhabe wird die Gleichgewichtslage bestimmt, indem man die Ausschläge links positiv, rechts negativ rechnet. Das Mittel aus dem ersten und zweiten Ausschlage links wird gebildet, und davon zieht man den ersten Ausschlag rechts ab. Das Mittel aus dem ersten und zweiten Ausschlage rechts wird gebildet und von dem ersten Ausschlage links abgezogen. Das Mittel aus dem zweiten und dritten Ausschlage links wird gebildet, und davon wird der zweite Ausschlag rechts abgezogen

u. s. w. In dieser Weise werden 5 Differenzen gebildet, deren Mittel ausgerechnet wird und die Gleichgewichtslage bei links gedrehter Handhabe darstellt. In ähnlicher Weise wird die Gleichgewichtslage bei rechts gedrehter Handhabe ausgerechnet. Ein Milligrammgewichtstück wird auf die Schale mit den Gewichtsstücken gelegt, und die beiden neuen Gleichgewichtslagen werden durch dieselbe Mittelbildung wie vorher bestimmt.

Die Belastung wird von der Wage genommen und die Gleichgewichtslage wieder bestimmt. In Fig. 6 vertreten l_1 und l_2 die Längen der beiden Balkenarme, V das Gewicht des Wagebalkens, 0_1 und 0_2 das Gewicht der Gehänge, s_1 und s_2 das Gewicht der Schalen, welche umgetauscht werden können, P_1 und P_2 bedeuten die Gewichte, welche auf die Schalen gelegt sind. l ist der Abstand zwischen dem Rande der mittelsten Schneide und dem Schwerpunkt des Wagebalkens. α_0 ist der Ausschlag bei unbelasteten Schalen und links gedrehter Handhabe, α der Ausschlag bei belasteter Wage; α'_0 und α' sind die Ausschläge bei unbelasteter und belasteter Wage und rechts gedrehter Handhabe. Es ist dann angenähert für kleine Ausschläge bei links gedrehter Handhabe:

$$l_1 (0_1 + s_1) + Vl\alpha_0 = l_2 (0_2 + s_2)$$

und $l_1 (0_1 + s_1 + P_1) + Vl\alpha = l_2 (0_2 + s_2 + P_2)$

Bei rechts gedrehter Handhabe gelten die Gleichungen:

$$l_1 (0_1 + s_2) + Vl\alpha'_0 = l_2 (0_2 + s_1)$$

$$l_1 (0_1 + s_2 + P_2) + Vl\alpha' = l_2 (0_2 + s_1 + P_1)$$

Aus den beiden ersten Gleichungen erhält man durch Subtraktion:

$$l_1 P_1 + Vl(\alpha - \alpha_0) = l_2 P_2$$

aus den beiden letzteren:

$$l_1 P_2 + Vl(\alpha' - \alpha'_0) = l_2 P_1$$

und aus diesen beiden Gleichungen wieder:

$$P_1 - P_2 = \frac{Vl}{l_1 + l_2} (\alpha' - \alpha - (\alpha'_0 - \alpha_0))$$

Aus diesem geht hervor, dass man bei jeder Wägung den Ausschlag, wenn die Handhabe links steht, (α), von dem Ausschlag, wenn die Handhabe rechts steht, (α'), abziehen muss. Diese Differenz kann als die durch Doppelwägung gefundene Gleichgewichtslage betrachtet werden.

Es sei, wie oben, P_2 das Gewicht der Gewichtsstücke; dann bestimmt man die Empfindlichkeit der Wage dadurch, dass man 1 mgr. auf die Wageschale mit dem Gegenstande legt. Sind dann α_1 und α'_1 die Ausschläge bei links und rechts gedrehter Handhabe, so ist:

$$P_1 - P_2 + 1 = \frac{Vl}{l_1 + l_2} (a'_1 - a_1 (-a'_0 - a_0))$$

Hieraus ergibt sich:

$$P_1 = P_2 + \frac{a'_1 - a_1 - (a'_0 - a_0)}{a'_1 - a_1 - (a'_0 - a_0)}$$

Im Anfange der Wägungen wurde die Empfindlichkeit recht oft bestimmt; da es sich indessen herausstellte, dass sie nicht konstant war und mit keiner bestimmbaren Gesetzmässigkeit variierte, so zog man es vor, die Empfindlichkeit bei jeder einzelnen Wägung zu bestimmen. Um dieses bei geschlossenem Wagekasten thun zu können, wurde der Reitermechanismus benutzt, welcher bisher nicht angewendet worden war. Wie gewöhnlich auf Bunes Wagen war das Reiterlineal in 100 Teile, mit fortlaufender Skala über die ganze Länge des Lineals, geteilt; die Skala ging von links nach rechts, und die Mitte des Lineals war mit 5 bezeichnet.

Nennt man den horizontalen Abstand von der Marke 5 bis zu dem Rande der mittelsten Schneide x , während die Abstand von Marke 3 bis zu Marke 5 mit m_1 , und der Abstand von Marke 5 bis zu Marke 7 mit m_2 bezeichnet werden, und ist das Gewicht des Reiters R , so ist, wenn die Handhabe links und

$$\text{der Reiter auf 5 steht: } l_1 (0_1 + s_1) + Vl a_0 = l_2 (0_2 + s_2) + Rx$$

$$\text{der Reiter auf 7 steht: } l_1 (0_1 + s_1) + Vl a = l_2 (0_2 + s_2) + R(m_2 + x)$$

und wenn die Handhabe rechts und

$$\text{der Reiter auf 5 steht: } l_1 (0_1 + s_2) + Vl a'_0 = l_2 (0_2 + s_1) + Rx$$

$$\text{der Reiter auf 3 steht: } l_1 (0_1 + s_2) + Vl a' = l_2 (0_2 + s_1) + R(x - m_1)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich durch Subtraktion:

$$Vl(a - a_0) = Rm_2 = \pi l_2$$

$$\text{und } Vl(a' - a'_0) = \div Rm_1 = \div \pi l_1$$

wo π das Gewicht des Gewichtstückes ist, welches auf die rechte Schale gelegt, wenn die Handhabe links steht, denselben Ausschlag gibt, wie der Reiter, auf 7 und, nach Umtausch der Schalen, auf 3 angebracht. Als Bedingung dafür, dass der Reiter in dieser Weisedurch ein Gewichtstück ersetzt werden kann, gilt die Gleichung $\frac{m_2}{m_1} = \frac{l_2}{l_1}$, welche erfüllt ist, da innerhalb der hier besprochenen Grenzen $l_1 = l_2$ und $m_1 = m_2$ ist.

$$\text{Es ist dann: } \div Vl(a' - a - (a'_0 - a_0)) = \pi(l_1 + l_2) \quad (1)$$

Wird der Reiter immer auf 5 gehalten, so ist bei einer Belastung von p mgr.,

wenn die Handhabe links steht:

$$\begin{aligned} l_1 (0_1 + s_1 + p) + Vl a_2 &= l_2 (0_2 + s_2) + Rx \\ l_1 (0_1 + s_1) + Vl a_0 &= l_2 (0_2 + s_2) + Rx \end{aligned}$$

wenn die Handhabe rechts steht:

$$\begin{aligned} l_1 (0_1 + s_2) + Vl a'_2 &= l_2 (0_2 + s_1 + p) + Rx \\ l_1 (0_1 + s_2) + Vl a'_0 &= l_2 (0_2 + s_1) + Rx \end{aligned}$$

woraus durch Subtraktion

$$Vl (a'_2 - a_2 - (a'_0 - a_0)) = p (l_1 + l_2) \quad (2)$$

Aus (1) und (2) durch Division:

$$\pi = \div p \frac{a'_2 - a_2 - (a'_0 - a_0)}{a'_2 - a_2 - (a'_0 - a_0)} \quad (3)$$

Werden nun p mgr. auf die linke Schale gelegt, und der Reiter zuerst auf 7 gesetzt und dann auf 3 hingeschoben, während gleichzeitig die Schalen umgetauscht werden, so erhält man durch ein ähnliches System von Gleichungen und dieselbe Behandlung wie vorher, mit Bezeichnungen, welche schwerlich eine Erklärung nötig haben:

$$- Vl (a'_1 - a_1 - (a'_0 - a_0)) + p (l_1 + l_2) = \pi (l_1 + l_2)$$

Durch Division mit (2) ergibt sich:

$$\pi = p \div \frac{a'_1 - a_1 - (a'_0 - a_0)}{a'_2 - a_2 - (a'_0 - a_0)} p$$

Für das Gewicht p wurde ein 1.0059 mgr. schweres Gewichtstück benutzt. Aus der letzten Gleichung ergab sich dann:

$$\pi = 1.068 \text{ mgr.}$$

während Gleichung (3)

$$\pi = 1.072 \text{ mgr. gab.}$$

Der Mittelwert dieser Bestimmungen wurde dann bei den Empfindlichkeitsbestimmungen angewendet, indem dieses Gewicht durch den Reiter vertreten wird, wenn derselbe bei einer Doppelwägung von der Marke 7 bis zur Marke 3 oder umgekehrt geschoben wird, während gleichzeitig die Schalen umgetauscht werden.

Die Gewichtstücke. Die bei den Wägungen angewendeten Gewichtstücke wurden von Bunge in Hamburg geliefert. Die Stücke von 1—100 gr. waren aus platinirtem Argentan, die kleineren Stücke aus Quarz. Nach der vollständigen Korrektur dieses Gewichtsatzes sprang eine Ecke von einem Quarzstücke ab. Die Gewichtstücke aus Quarz wurden dann ganz und gar kassirt, und an ihrer Stelle wurde ein ganz gewöhn-

licher Gewichtsatz aus Platinblech angeschafft. Die scharfen Kanten wurden mit einer Feile von diesen Gewichtstücken weggenommen, worauf die Kanten mit einem blanken Stahle geglättet wurden.

Das Volumen der Argentangewichtstücke wurde aus dem spezifischen Gewichte des 100 gr. Gewichtstückes berechnet, welches direkt durch Wägung in destillirtem Wasser bei ca. 25° bestimmt wurde. Das Volumen der Platingewichtstücke wurde aus dem bekannten spezifischen Gewichte des Platins berechnet und in einer Tabelle verzeichnet.

Die ersten wirklich ausgeführten Wägungen wurden anlässlich einer Vergleichung der Gewichtstücke unternommen. Das Gewichtssystem war 1, 2, 2', 5, und die Vergleichung wurde nach dem folgenden Schema ausgeführt:

$$\begin{array}{r} 5 + 2 + 2' + 1 = 10 \\ 10 + 5 + 2 + 2' + 1 = 20 \\ 10 + 5 + 2 + 2' + 1 = 20' \\ \qquad \qquad \qquad 20 = 20' \\ 50 = (20 + 20' + 10) \end{array}$$

Wo eine Vergleichung von Gewichtstücken verschiedenen spezifischen Gewichtes stattfand, musste natürlich der Auftrieb der Luft berücksichtigt werden, weshalb Temperatur, Feuchtigkeit und Luftdruck bestimmt wurden.

Die Vergleichung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Gleichgewichtslage bei unbelasteter Wage zuerst durch zwei Doppelwägungen bestimmt wurde; dann wurden die Gewichtstücke aufgelegt und der Wagekasten geschlossen; nach einer halben Stunde wurden zwei Doppelwägungen ausgeführt, die Gewichtstücke herausgenommen und der Wagekasten geschlossen; wiederum verging eine halbe Stunde, worauf die Gleichgewichtslage bei unbelasteter Wage bestimmt wurde u. s. w. Als Beispiel einer solchen einzelnen Vergleichung führe ich den folgenden Auszug aus dem Journale an. Die Ausschläge sollen alle mit 100 dividirt werden.

1900 ²³ / ₅ 3 h. 20 m. p. m. Jacobsen beob.			hum. (Feuchtigkeit) 56%, Temp. 25,° 15, Luftdruck 759,2		
Bei links gestellter Handhabe			Bei rechts gestellter Handhabe		
Belastung der linken Schale 0					
Belastung der rechten Schale 0					
Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel	Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel
132			89		
	139	— 0,090		125	— 0,375
128		— 0,085	86		— 0,375
	134	— 0,085		122	— 0,380
123		— 0,090	82		— 0,385
	130	— 0,095		119	— 0,390
118			78		
	Mittel	— 0,089		Mittel	— 0,381

Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel	Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel
118		— 0,105	42		— 0,385
	126	— 0,110		79	— 0,390
113		— 0,110	39		— 0,390
	122	— 0,110		77	— 0,385
109		— 0,105	37		— 0,375
	118			74	
106			36		
	Mittel — 0,108			Mittel — 0,385	
Erste Wägung gibt Gleichgewichtslage			$\frac{-0,381 - (-0,089)}{2} = -0,146$		
Zweite Wägung gibt Gleichgewichtslage			$\frac{-0,385 - (-0,108)}{2} = -0,139$		
			Mittel — 0,142		

Die Bedeutung der Zahlen der folgenden Schemata ist eine den schon angeführten ganz analoge und bedarf keiner besonderen Erklärung.

1900 ²³/₅ 4 h. 00 m. p. m. Jacobsen beob. hum. 56 %, Temp. 25,° 00, Luftdruck 759,5
 Belastung der linken Schale 5 gr.
 Belastung der rechten Schale 2 + 2' + 1 gr.

Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel	Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel
127		— 0,085	92		— 0,380
	133	— 0,095		128	— 0,370
122		— 0,100	88		— 0,360
	130	— 0,095		122	— 0,360
118		— 0,095	84		— 0,360
	125	— 0,095		118	— 0,360
113			82		
	Mittel — 0,094			Mittel — 0,366	
82		— 0,120	103		— 0,360
	92	— 0,120		137	— 0,355
78		— 0,110	99		— 0,345
	88	— 0,110		132	— 0,345
76		— 0,120	96		— 0,350
	86			129	
72			92		
	Mittel — 0,116			Mittel — 0,351	
Erste Wägung gibt Gleichgewichtslage			$\frac{-0,366 - (-0,094)}{2} = -0,136$		
Zweite Wägung gibt Gleichgewichtslage			$\frac{-0,351 - (-0,116)}{2} = -0,118$		
			Mittel = — 0,127		

1900 ²³/₅ 4 h. 35 m. p. m. Hansen beob. hum. 57 %_o, Temp. 25,° 07, Luftdruck 759,7
 Belastung der linken Schale 0
 Belastung der rechten Schale 0

Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel	Ausschlag links	Ausschlag rechts	Mittel
123			109		
	129	— 0,080		149	— 0,425
119		— 0,075	104		— 0,425
	124	— 0,075		144	— 0,420
114		— 0,080	100		— 0,420
	120	— 0,080		140	— 0,410
110			98		
	Mittel — 0,078			Mittel — 0,420	
45			32		
	52	— 0,080		72	— 0,410
43		— 0,080	30		— 0,410
	50	— 0,080		70	— 0,405
41		— 0,085	29		— 0,405
	49	— 0,090		69	— 0,405
39			28		
	Mittel — 0,083			Mittel — 0,407	

$$\begin{aligned} \text{Erste Wägung gibt Gleichgewichtslage} &= \frac{-0,420 - (-0,078)}{2} = -0,171 \\ \text{Zweite Wägung gibt Gleichgewichtslage} &= \frac{-0,407 - (-0,083)}{2} = -0,162 \\ &\text{Mittel} \quad -0,166 \\ \text{Die beiden ersten Wägungen bei unbelasteter Wage gaben} &= -0,142 \\ &\text{Mittel} \quad -0,154 \end{aligned}$$

Wenn man dieses von der Gleichgewichtslage $-0,127$ bei belasteter Wage subtrahiert, erhält man $+0,027$. Indem man vorher die Empfindlichkeit angenähert als $0,990$ bestimmt hat (d. h. der Ausschlag bei 1 mgr. Belastung), so ist also

$$5 - 2 - 2' - 1 \text{ gr.} = 0,027$$

Solcher Gleichungen erhält man 5 zur Bestimmung der Gewichte der 4 Gewichtstücke. Das Gewicht des Milligrammstückes setzt man einstweilen $= 1$ mgr., und das Gewicht der übrigen Gewichtstücke wird dann nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Summe der Argentengewichtstücke von 1 gr.— 50 gr. wurde jetzt als Einheit genommen, und eine Tabelle über das Gewicht der einzelnen Gewichtstücke wurde berechnet.

Durch Vergleichung der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Gewichtstücke und der direkt beobachteten Werte (besser: der Differenz der

Gewichte der Gewichtstücke) ergab sich, dass der mittlere Fehler für die einzelne Wägung 0,0038 mgr. war.

Hilfsapparate bei den Wägungen. Um die Wage gegen Strahlungswärme von Lampen, Observator u. s. w. zu schützen, wurde der Wagekasten ganz mit Karton bedeckt, welcher mit blankem metallischem Nickel überzogen war. Von einer hinter und über der Wage angebrachten Glühlampe fiel das Licht durch ein kleines Loch in dem Karton in den Wagekasten hinein, wo es von zwei kleinen Spiegeln auf die Skala des Zeigers reflektirt wurde. In dem Wagekasten wurden ein Haarhygrometer, durch welches die Feuchtigkeit bestimmt wurde, und ein Stabthermometer mit Skalenteilen von $\frac{1}{10}$ Graden angebracht. Der Luftdruck wurde an einem Quecksilberbarometer mit verschiebbarer Messingskala abgelesen. Durch zwei kleine Mikroskope mit Fadenkreuz wurde auf das Quecksilber sowohl oben als unten eingestellt.

Es wurde also eine nicht geringe Sorgfalt auf die Bestimmung des Auftriebes der Luft bei den Wägungen angewendet; es stellte sich jedoch bald heraus, dass der Auftrieb auch so nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Man entschied sich deshalb dafür, die Differenz des Auftriebes auf beiden Schalen und dadurch natürlich auch die Variationen des Auftriebes auf ein Minimum zu reduzieren. Dieses erreichte man, indem man Tarirkörper mit annähernd gleichem Volumen und Gewicht wie die zu wägenden Körper benutzte.

Bei den Wägungen der leeren Pyknometer, welche bisweilen wiederholt wurden, um sich zu versichern, dass das Gewicht nicht durch Auflösung, Abnutzung oder abgesprungene Glasstücke verändert war, wurde ein Tarirkörper benutzt, aus einem gläsernen Flaschenstöpsel mit einem ganz kleinen inneren Hohlraume bestehend. Dieser Stöpsel wurde in einer Glasschleiferei abgeschliffen, sodass er fast ganz dasselbe Gewicht hatte wie ein jedes der leeren Pyknometer mit den Kappen, das Volumen wurde auch annähernd richtig gefunden. Der Tarirstöpsel war abgeschliffen und polirt, sodass er keine scharfen Kanten hatte.

Bei den Wägungen der mit Wasser gefüllten Pyknometer wurde ein in der folgenden Weise gefertigter Tarirkörper benutzt. Beim Glasbläser Richter wurde ein Pyknometer von derselben Form und Grösse wie Pyknometer 3 und 4 bestellt, doch so, dass die Pyknometerröhren weder von ausgesuchtem Kaliber noch mit Kappen versehen sein sollten. Durch Aufblasen wurde dafür gesorgt, dass dieses Tarirpyknometer, nachdem die Schenkel bedeutend gekürzt waren, beinahe ganz dasselbe innere Volumen erhielt, wie die Pyknometer 3 und 4; die Schenkel wurden seitwärts gebogen, da das Tarirpyknometer sonst zu hoch gewesen sein würde um bei den Doppelwägungen unter dem Mikroskope vorbeizupassiren.

Danach wurde das Tarirpyknometer fast ganz mit Wasser und einer kleinen Menge

Quecksilber gefüllt, sodass es beinahe ganz dasselbe Gewicht wie die Pyknometer 3 und 4, mit Wasser gefüllt, erhielt. Endlich wurden beide Schenkel zugeschmolzen.

Die Gewichte des Tarirstöpsels und des Tarirpyknometers wurden durch direkte Vergleichung mit den Gewichtstücken bestimmt, indem der Auftrieb der Luft sorgfältigst berücksichtigt wurde. Diese Bestimmungen wurden vor dem Anfange der eigentlichen Bestimmungen der spezifischen Gewichte ausgeführt. Die genauen Volumina der Tarirkörper wurden durch sorgfältige Wägungen in destillirtem Wasser bestimmt. Die Resultate davon ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

	Gewicht in gr.	Volumen in ccm.		Gewicht in gr.	Volumen in ccm.
Tarirstöpsel . . .	30,994726	12,9706	Tarirpyknom. . . .	96,935560	76,744
Pyknom. 3 leer	37,68	15,8805	Pyknom. 3	97,4	75,8
Pyknom. 4 leer	36,87	15,5473	Pyknom. 4	97,1	76,0

In der letzten Tabelle über Gewicht und Volumen der Pyknometer 3 und 4 sind nur die ungefähren Werte angegeben, da das Gewicht von der Höhe des Wassers in den Schenkeln abhängig ist. Die für das Gewicht angeführten Zahlen gelten für destillirtes Wasser; ist von Meerwasser die Rede, so wird das Gewicht gegen 2 gr. grösser sein können. Man wird sehen, dass der Unterschied zwischen den Volumina der Pyknometer einerseits und dem des Tarirpyknometers und der Gewichtstücke andererseits nur ein wenig über 1 cm. betragen, und der Auftrieb leicht mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt werden kann.

Durch die Anwendung des Tarirpyknometers werden indessen noch andere und sehr bedeutende Vorteile erreicht. Eine halbe Stunde vor der Wägung wurden nämlich Pyknometer und Tarirpyknometer in dasselbe Wasserbad getaucht und erhielten dadurch fast dieselbe Temperatur, da beide dieselbe Form haben, beide Wasser enthalten, und beide aus ungefähr gleich dickem Glase gefertigt sind. Sie werden nun in derselben Weise abgetrocknet, wodurch die Oberflächen bezüglich anhängender Luft und Wasser ziemlich gleich werden, da sie überdies aus demselben Glase gefertigt sind.

Endlich werden sie in dem Wagekasten ungefähr mit der gleichen Schnelligkeit möglichen Temperaturveränderungen folgen und demnach schädliche Luftströmungen nicht veranlassen. Diese verschiedenen Verhältnisse sind bei den Wägungen von einer so grossen Bedeutung, dass sie trotz der angewendeten Massregeln die grössten Fehler bewirken, welche bei Wägungen begangen werden, und sie müssen deshalb, wo von den einzelnen Wägungen die Rede ist, besonders besprochen werden.

Um der Wirkung schädlicher elektrischer Ladungen in der Wage vorzubeugen, wurde eine kleine Schale mit einer radioaktiven Substanz hineingestellt, und anstatt der der Wage beigegebenen Argentanschalen wurden ein paar besondere Schalen gefertigt, auf welche die Pyknometer und das Tarirpyknometer leicht gestellt werden konnten. Runde Neusilberplatten wurden auf der Drehbank gedrückt, sodass sie wie die ursprünglichen Schalen schwach gewölbt waren, und wurden mit 6 Ständern aus Neusilberdraht versehen, zwischen

welchen die Pyknometer stehen konnten, ohne dass sie umfielen. Das Gewicht der so gebildeten Gestelle wurde abgepasst, worauf sie stark vergoldet und dann polirt wurden.

Nach dem Abschluss der Bestimmungen der spezifischen Gewichte wurde eine schnelle Vergleichung der Gewichtstücke, wie auch eine Wägung des Tarirstöpsels und Tarirpyknometers ausgeführt, um sich zu versichern, dass keine gröberen Veränderungen durch Abnutzung, Auflösung, Abspringen von Bruchstücken u. s. w. stattgefunden hatten. Diese Kontrollbestimmungen gaben ein durchaus befriedigendes Resultat.

Bäder zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das Eisbad. Nachdem das Pyknometer Nr. 3 zu einer Dichtigkeitsbestimmung mit Wasser gefüllt worden war, wurde dasselbe in ein kleines Gefäß aus Messing AA (Fig. 7) gebracht, welches mit geschabtem und ausgewaschenem Eis aus destillirtem Wasser gefüllt wurde. Das Gefäß war 7 cm. im Durchmesser und nicht tiefer, als dass die Schenkel des Pyknometers in ihrer ganzen Ausdehnung über den Rand emporragten. Oben war der Rand mit einem durchlöchernten, etwas abwärts geneigten, metallenen Kragen BB versehen, welcher im Ebonitring CC befestigt war. An diesem Ebonitring ist der Messingcylinder DD befestigt, welcher zur Ablesung an den Pyknometerschenkeln mit zwei einander gegenüberstehenden Öffnungen versehen ist. Dies ganze System ist mittels vier Messingstangen EE im Innern des Gefäßes FE_1F_1F befestigt. Dieses Gefäß besteht aus einem kleineren Gefäß aus dünnem Messing, das im hölzernen Kübel FF inwendig befestigt ist. Der Zwischenraum zwischen den beiden Gefäßen ist der Wärmeisolation wegen mit Asphalt vollgegossen. Unten ist das Gefäß F_1F_1 mit einem Drahtnetz versehen, unter welchem eine Ebonitröhre zur Ableitung des Schmelzwassers angebracht ist. Das Gefäß F_1F_1 wurde mit zerstoßenem Eis aus destillirtem Wasser gefüllt, um das Abschmelzen des das Pyknometer umgebenden Eises zu verhindern. Ohne weitere Massregeln als die hier genannten würde indessen das Eis von der Oberfläche abschmelzen können und die Pyknometerschenkel würden die niedrige Temperatur des Eises nicht annehmen. Deshalb wurde ein Messingcylinder GG hergestellt, in dessen unteres Ende der Ebonitring HH eingesetzt wurde. Inwendig in diesem Ringe wurde der durchlöchernte Metallkragen des Drahtnetzcyllinders JJ befestigt, der oben durch eine gewölbte Messingplatte verschlossen wurde. Der Cylinder GG wurde mit zerstoßenem Eis gefüllt und in den Cylinder DD gebracht und umgab somit die Pyknometerschenkel völlig mit Eis. Dadurch wurden aber die beiden Öffnungen an DD versperrt, weshalb GG , wenn

eine Ablesung geschehen sollte, über die Öffnungen an DD emporgehoben und daselbst während der Ablesung mittels eines Bajonnettverschlusses befestigt wurde. Das Eis im Cylinder GG wurde wiederum durch den Cylinder KK_1K_1K geschützt, welcher auf das Gefäss FF_1F_1F aufgesetzt wurde und ebenso wie dieses aus einem Metallcylinder K_1K_1 und einem hölzernen Cylinder KK bestand, zwischen welche Asphalt gegossen wurde.

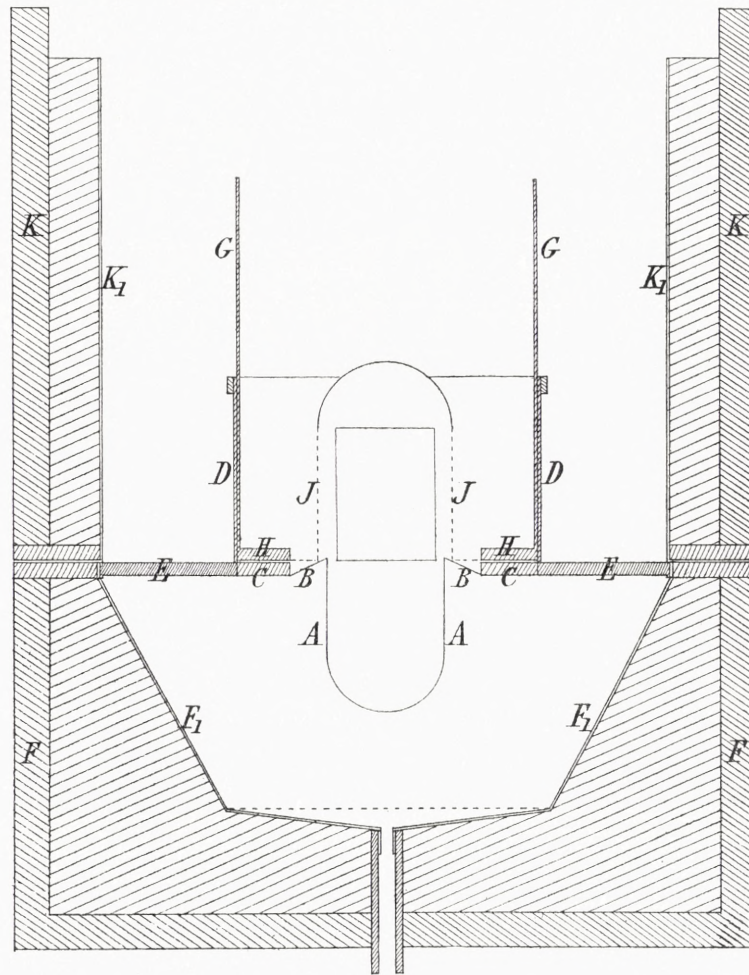


Fig. 7.

Nachdem dieser Schutzcylinder aufgesetzt war, wurde der ganze Hohlraum mit zerstoßnem Eis angefüllt, welches wegen der guten Wärmeisolation sehr langsam schmolz. Alle Messingteile des Apparats waren verzinkt. Wegen der Ebonitringe C und H waren die inneren Metallgefäße in keiner leitenden Verbindung mit den äusseren Metallwänden. Selbst wenn der Apparat 24 Stunden in einem Zimmer mit einer Temperatur von 25°

gestanden hatte, war kein Schmelzen des Eises in dem das Pyknometer enthaltenden Gefäss AA zu erkennen. Um das Eis in den äusseren Räumen zu sparen, wurde das Ganze mit einem oben geschlossenen, aus blank vernickeltem Zink hergestellten Cylinder umgeben. Der Kübel FF wurde mitten auf einen quadratischen niedrigen Tisch gestellt, durch dessen Platte die Ebonitröhre in einen unter dem Tische befindlichen Eimer hinabführte. Rings um die Tischplatte war eine 15 cm. hohe Kante angebracht. In den dadurch gebildeten Kasten fiel das Eis hinab, wenn eine Ablesung stattfinden sollte, und der Cylinder KK_1K_1K entfernt wurde.

Beim Ablesen des Pyknometerstandes wurde das Fernrohr einer der beiden Öffnungen am Cylinder DD gegenüber angebracht. Vor die andere wurde eine matte Glasplatte gestellt, welche durch eine 2 Meter davon entfernte Glühlampe beleuchtet wurde, von deren Kohlenfaden ein verwischtes Bild mittels eines Hohlspiegels auf der matten Glasplatte entworfen wurde.

Bei der Ablesung bildete sich ein geringer Beschlag an den Schenkeln des Pyknometers, welche deshalb mittels eines mit einem Stiel versehenen Tampons abgetrocknet werden mussten.

Das Bad für gewöhnliche Temperatur ist in Fig. 8 schematisch dargestellt. aa ist eine grosse cylindrische Glasflasche von 30 cm. Durchmesser; die übrigen Maasse der Zeichnung sind von entsprechenden Proportionen. Die Flasche hat einen weiten Hals und ist mit einem festgekitteten Messingkragen versehen, der den flachen Messingring bb trägt. An diesen Ring ist ein aus den runden Stahlstangen cc und der flachen Platte d bestehender Galgen festgeschraubt, der dazu dient, die Bewegungen zu lenken, welche mit Dewar's Gefäss und dem darin befindlichen Pyknometer vorgenommen werden. ee ist ein flacher, an den Stützen cc verschiebbarer Messingring, der vermittels einer Druckschraube in beliebiger Höhe festgehalten werden kann. An den Messingring ist ein kurzer Messingcylinder befestigt, welcher genau in den Ring bb hineinpasst. In diesen Cylinder sind die vier vernickelten Stahlstangen ff festgeschraubt, welche unten ein metallenes Kreuz tragen, das mittels der Röhre g und des Stöpsels h dem Dewar'schen Gefäss $iiii$ zur Stütze dient. Oben wird Dewar's Gefäss durch eine im Messingring ee und dem kurzen Messingcylinder angebrachten Verpackung aus Leder und Kautschuk gestützt.

kk ist eine kreisförmige Messingplatte, welche wie ee an den Stützen cc verschiebbar ist und mittels der Druckschraube in jeder Stellung festgehalten werden kann. An der Mitte der Platte ist die Stahlstange l befestigt, welche durch ein Loch in der Platte hindurchgehend volle Sicherheit dafür gewährt, dass die Bewegungen der Platte kk Parallelverschiebungen werden. An der Unterseite der Platte kk ist ein Ebonitstöpsel befestigt; dieser trägt die beiden vernickelten Stahlstangen ll , welche unten mit einer Querplatte versehen sind und den Korb $m_1 m m_1$ tragen, in welchem das Pyknometer angebracht

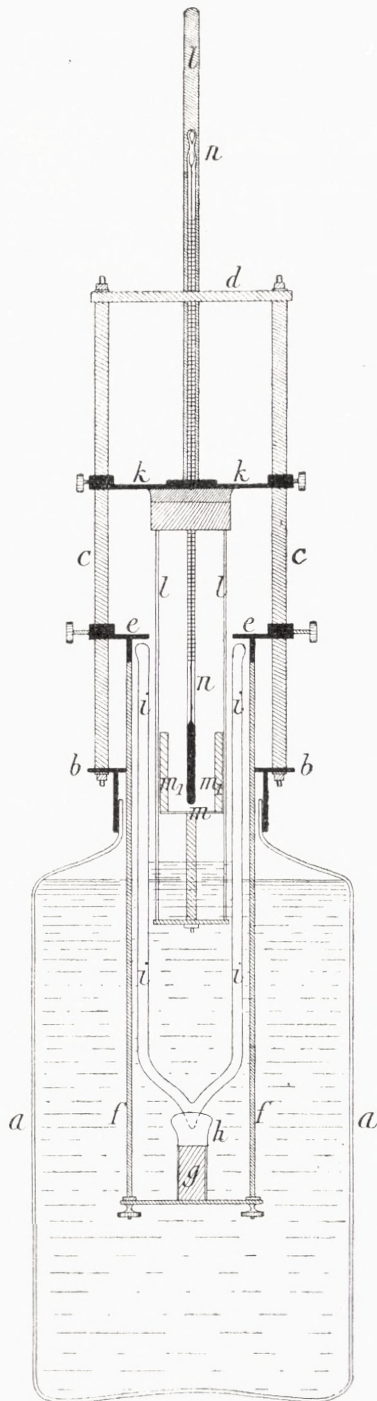


Fig. 8.

wird. Dieser Korb besteht aus einer mit Baumwolle bekleideten, wagerechten Messingplatte m , an deren Ecken die vier dünnen elfenbeinernen Platten $m_1 m_1$ befestigt sind.

Durch ein Loch in der Platte k und dem Ebonitstöpsel wird nun das Thermometer hineingebracht, und zwar so, dass der Behälter des Thermometers sich in gleicher Höhe wie der des Pyknometers befindet. Die Stützen ll sind in Wirklichkeit nicht so angebracht, wie die Figur zeigt, sondern in einer dazu senkrechten Ebene, und an eine derselben ist das Thermometer befestigt.

Um das Wasser in Dewar's Gefäß in Bewegung zu erhalten, benutzt man einen Rührer, welcher in der Figur nicht abgebildet ist. An eine 10 cm. lange, an einer der Stützen l verschiebbare Röhre, ist eine horizontale Messingplatte befestigt, die mit derartigen Ausschnitten versehen ist, dass sie an der zweiten Röhre l , dem Behälter des Thermometers und dem Korb des Pyknometers vorbeipassieren kann. Von einer Öse an der Messingröhre geht ein ganz dünner Kupferdraht durch ein Loch im Ebonitstöpsel und der Messingplatte kk hinauf. In ähnlicher Weise wurde das Wasser in der grossen Flasche aa in Bewegung erhalten. Der Rührer bestand aus einer horizontalen Metallplatte, welche an den Stützen ff verschiebbar war und vermittelt zwei durch die Löcher der Metallplatten ee und kk hindurchgehender Kupferdrähte gehoben und gesenkt werden konnte. Diese Rührerplatte war in der Mitte mit einem Ausschnitt versehen, so dass sie Dewar's Gefäß unberührt liess, und war so gross, dass sie bis an die Wände der Flasche reichte. Sie musste deshalb in mehreren Stücken hergestellt werden, die in der Flasche zusammengesetzt wurden.

Der Rührer wurde durch einen kleinen elektrischen Motor von $\frac{1}{4}$ Pferdekraft in Bewegung erhalten. Durch ein Vorgelege bestehend aus einer Schraube ohne Ende und verschiedenen Übersetzungen konnten die Rührer mit der gewünschten Schnelligkeit bewegt werden.

Wir wollen nun annehmen, dass das Pyknometer im Wasserbad steht, und dass die Temperatur und der Stand desselben abgelesen werden sollen. Solange das Pyknometer im Bade steht, sind die Platten ee und kk so tief wie möglich gesenkt, wodurch sowohl die grosse Flasche als Dewar's Gefäss fast vollständig verschlossen werden. In Dewar's Gefäss steht das Wasser genau bis über den Behälter des Pyknometers, welcher ungefähr in der Mitte des Gefässes angebracht ist; die grosse Flasche ist fast ganz voll Wasser. Vor Beginn der Ablesung wird der Motor angehalten, sodass die Rührerplatten sich in ihrer höchsten Stellung befinden. Sodann wird die Temperatur abgelesen. Die Druckschrauben an kk und ee werden nun gelockert, und ee wird emporgehoben und befestigt, wenn Dewar's Gefäss so hoch gekommen ist, dass die Schenkel des Pyknometers gerade noch über dem Ring bb zu sehen sind. Der Stand in den Pyknometerschenkeln wird nun mittels des Ablesefernrohrs abgelesen. Die Beleuchtung geschieht durch eine Glühlampe und einen Hohlspiegel, welcher ein unscharfes Bild des Glühfadens gerade über dem Ring bb entwirft. Obgleich die Ablesung durch die beiden Glaswände von Dewar's Gefäss geschehen muss, kann sie doch mit völliger Leichtigkeit und Sicherheit geschehen. Mittels der Parallaxestriche hat man sich von eventuellen unregelmässigen Brechungen im Glase unabhängig gemacht. Ist der Stand der beiden Schenkel abgelesen, so lockert man wieder die Druckschrauben an ee , und Dewar's Gefäss mit seinem Inhalt sowie die beiden Platten ee und kk werden wieder in die unterste Stellung zurückgebracht, worauf die Temperatur zum zweiten Male abgelesen wird. Dann wird die Platte kk gehoben und in solcher Höhe befestigt, dass man das Pyknometer aus seinem Korbe herausnehmen kann.

Das Wasserbad wurde auf einem niedrigen Tische dicht bei dem die Temperatur des Zimmers regulirenden Thermometer angebracht. Die Benutzung von Dewar's Gefäss geschah in der Absicht, dass die Temperatur im Behälter des Pyknometers sich während der Ablesung nur ganz wenig verändern sollte. Wenn Dewar's Gefäss beim Ablesen aus dem Wasser der grossen Flasche gehoben wird, ist seine Aussenfläche natürlich nass, und eine Abkühlung durch die Verdampfung wäre zu befürchten. Bei den ersten Versuchen wurde deshalb die grosse Flasche nicht mit Wasser sondern mit Vaselineöl gefüllt, und es zeigte sich dann, dass die Temperatur in Dewar's Gefäss während einer Ablesung stieg, und zwar deshalb, weil die Temperatur im Zimmer gegen die Decke zu stark zunahm. Um diese schädliche Erwärmung zu vermeiden, wurde ein Neusilberdraht um die grosse Flasche gewunden, und rings herum wurde eine Schicht Watte angebracht, die durch einen an der Aussenseite blank vernickelten Zinkcylinder befestigt wurde. Durch den Neusilberdraht wurde nun ein elektrischer Strom geleitet, dessen Stärke so regulirt wurde, dass die Temperatur in Dewar's Gefäss während einer Ablesung fast keinen Schwankungen mehr unterlag. Diese Methode war jedoch mit keinen geringen Schwierigkeiten verbunden, und als Dewar's Gefäss einmal zersprang und das Vaselineöl mit

Glasstaub füllte, wurde das Vaselineöl durch Wasser ersetzt. Es zeigte sich, dass die Abkühlung in Dewar's Gefäss während einer 10 Minuten dauernden Ablesung gewöhnlich $0^{\circ},02$ bis $0^{\circ},03$ betrug. Die untere Hälfte des zuerst benutzten Dewar'schen Gefässes war in gewöhnlicher Weise versilbert. Da dies sich als unbequem erwies, war das später benutzte Gefäss nicht versilbert.

6. Arbeitsmethode bei den vorläufigen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes. Korrekturen und Rechnungen.

Die Arbeit begann Morgens um 7 Uhr mit der Ablesung der Temperatur des Wasserbades für das Pyknometer Nr. 4, um die Grösse der Temperaturänderungen in den letzten Stunden vor der Ablesung des Pyknometerstandes zu beobachten.

Das Pyknometer Nr. 3 wurde im Eisbade abgelesen und dann mit dem Tarirpyknometer in ein Glas Wasser gestellt. Gleichgewichtslage und Empfindlichkeit der Wage wurden ohne Belastung bestimmt. Nachdem das Pyknometer und das Tarirpyknometer im Wasserbade dicht bei der Wage ungefähr 3 Viertelstunden gestanden hatten, wurden dieselben auf die Wage gebracht, das Gleichgewicht durch Gewichtstücke hergestellt, der Wagekasten geschlossen, und nach Verlauf einer halben Stunde wurde zum ersten Male gewogen. Nach einer Stunde wurde zum zweiten Male gewogen, nach dem Verlauf von noch einer Stunde zum dritten Male, eine Stunde später zum vierten und letzten Male, bei welcher Gelegenheit auch noch die Empfindlichkeit bestimmt wurde. Das Pyknometer wurde nunmehr herausgenommen und war bereit, abermals gefüllt und wieder in das Eisbad gebracht zu werden. Nachdem das Pyknometer abgetrocknet war, wurde dasselbe mit dem Schlauch verbunden, welcher auf der Flasche mit der Wasserprobe angebracht war, etwas vom Wasser wurde ins Pyknometer gedrückt, das gut ausgespült wurde. Nach wiederholtem Spülen wurde das Pyknometer ganz gefüllt, die Kappen wurden ganz lose aufgesetzt und das Pyknometer in ein Glas voll Eis gestellt. Nachdem das Pyknometer ungefähr 15 Minuten im Eise gestanden hatte, wurden die Kappen abgenommen, und mittels einer Pipette von solcher Feinheit, dass sie in die Pyknometeröhre hineingehen konnte, wurde etwas Wasser ausgesogen, sodass die Oberfläche eine passende Höhe erreichte. Mit etwas Seidenpapier wurden die Erweiterungen der Schenkel inwendig abgetrocknet und die Kappen aufgesetzt unter Anbringung eines sehr dünnen Platindrahts zwischen den Kappen und den Röhren, damit die Kappen nicht zu dicht schliessen sollten während der Dauer des Eisbades, in welches das Pyknometer nunmehr, in der Regel um 3 Uhr, gebracht wurde. Das Pyknometer blieb nun im Bade bis zum

nächsten Morgen um 7 Uhr, also 16 Stunden. Sobald das Pyknometer aus dem Eisbad genommen war, wurden die Kappen recht fest aufgesetzt, nachdem die Platindrähte entfernt waren. Durch vorläufige Versuche hatte es sich gezeigt, dass man nach Verlauf von 8 Stunden keine Änderungen des Volumens mehr im Eisbade wahrnehmen konnte. Um zu untersuchen, ob es angängig sei, das Pyknometer mit lose aufgesetzten Kappen im Eisbade stehen zu lassen, wurde das Pyknometer gewogen, die Kappen wurden schnell abgenommen und die Platindrähte dazwischen angebracht, worauf das Pyknometer in das Eisbad gestellt wurde und die gewöhnliche Zeit daselbst verblieb. Es ergab sich eine Gewichtszunahme von 1.0 mgr., was höchstens einen Fehler in der Dichtigkeitsbestimmung von 6×10^{-7} verursachen kann. Ein ähnlicher Versuch, welcher mit dem Pyknometer Nr. 4 und bei einer Temperatur von 25° ausgeführt wurde, ergab einen halb so grossen Gewichtsverlust.

Ungefähr um 12 Uhr wurde die Temperatur im Wasserbade für das Pyknometer Nr. 4 abgelesen, Dewar's Gefäss wurde herausgenommen, und der Stand in den Pyknometerschenkeln wurde abgelesen, die Temperatur nochmals bestimmt, das Pyknometer herausgenommen, die Kappen wurden fest aufgesetzt und das Pyknometer nebst dem Tarirpyknometer in ein Wasserbad gebracht. Nach Verlauf einer halben Stunde wurde es, wie das Pyknometer Nr. 3, viermal in geschlossenem Wagekasten gewogen. Es wurde entleert und in derselben Weise wie das Pyknometer Nr. 3 wieder gefüllt und abermals, um 6 bis 7 Uhr, ins Wasserbad gestellt. Um diese Zeit wurde die Tagesarbeit abgeschlossen, und die Laboratoriendiener wachten abwechselnd bis zum folgenden Morgen um 7 Uhr, um das Feuer und die Maschine zu beaufsichtigen.

Um zur Klarheit darüber zu kommen, welche Fehler aus den Temperaturänderungen in Dewar's Gefäss während der Ablesung entsprangen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Einer von den Schenkeln des Pyknometers Nr. 4 nebst der dazu gehörigen Kappe wurde ganz mit Wasser gefüllt. Man hatte also nur den Stand im andern Schenkel zu beobachten um die Änderungen des Volumens zu finden. Temperatur und Stand der Pyknometerschenkel wurden nun abwechselnd abgelesen, so schnell es sich während einer Temperaturänderung in Dewar's Gefäss thun liess. Die in den einzelnen Fällen zu findende Grösse ist der Pyknometerstand in dem Augenblicke, wo Dewar's Gefäss herausgenommen wird, oder, was bequemer sein wird, die Mitteltemperatur des Pyknometers für dasjenige Zeitintervall, in welchem die Ablesung des Pyknometers geschieht. Es ergab sich, dass die Korrektion annähernd gleich $\frac{1}{25}$ der ganzen Temperaturerhöhung gesetzt werden konnte.

Der Temperaturwechsel, welcher im Bade stattfand von der Temperaturablesung des Morgens an bis zu dem Zeitpunkt, wo das Pyknometer herausgenommen wurde, geschah immer so langsam, dass derselbe keine Korrektion veranlassen konnte.

Beispiel einer Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Um die Übersicht über die Messungen, welche alle Tage während des Verlaufs der Arbeit mit den verschiedenen Proben von Meerwasser und destillirtem Wasser unternommen wurden, zu erleichtern, sei hier beispielsweise ein Auszug aus dem Journal vom ²⁴/₁₁ 1900, wo das spez. Gewicht des Meerwassers Nr. 22 vorläufig bestimmt wurde, angeführt.

Auszug aus Beobachtungen und Rechnungen an einem Tage.

	Um 7 ^h ₀₀ a. m.		Temp. des Bades für das Pyknometer 4					
				43 ₉₉	44 ₀₁			
	Ableseung durch direkte Beobachtung	24° 77	42 ₂₈	45 ₂₉				
				71	73			
	Mikrometerablesung	24° 778	77	78				
Ableseung des Pyknometers 3 mit Meervasser 22. Angef. 7 ^h ₂₅ .								
		47 ₉₀	47 ₉₂	48 ₉₀		54 ₉₁	58 ₈₈	56 ₈₇
Schenkel 5	2·25	37 ₈₈	39 ₉₃	38 ₉₀	Parallaxe-	45 ₉₄	46 ₉₀	47 ₉₃
		35	39	38	Strich:	48	48	48
		48	48	47		47	46	47
Mikrometerablesung	2·248					47		
		27 ₄₁	29 ₃₉	30 ₃₉		44 ₀₃	43 ₉₂	42 ₉₄
Schenkel 6	2·17	68 ₉₃	68 ₉₃	69 ₉₂	Parallaxe-	37 ₉₂	35 ₉₁	36 ₉₂
		20	22	22	Strich:	36	34	34
		73	72	72		48	48	49
Mikrometerablesung	2·172							
		geschloss. 7 ^h ₅₀				49		

Das Pyknometer wurde um 7^h₅₅ mit dem Tarirpyknometer ins Wasserbad gestellt. Die Wägungen des Pyknometers 3 (wo sonst nichts angeführt ist, hängt der Reiter auf 5).

8^h₃₅, hum. (Feuchtigkeit) 54, Temp. 24°, 95, Bar. 761·7 (abgelesen bei einer Temp. v. 25°, 2).

Ohne Belastung:

Handhabe links	Handhabe rechts	Handhabe links. Reiter auf 3	Handhabe rechts Reiter auf 7
0·03	-- 0·17	-- 0·21	0·48
0·80	-- 0·775	1·57	-- 1·790
0·02	-- 0·770	-- 0·13	-- 1·785
0·78	-- 0·770	1·54	-- 1·785
0·00	-- 0·770	-- 0·26	-- 1·790
0·76	-- 0·770	1·52	-- 1·790
-- 0·02	-- 0·22	-- 0·28	0·43
	-- 0·771		-- 1·788
	Gleichgewichtslage -- 0·170		Gleichgewichtslage + 0·876
			Ausschlag für den Reiter 1·046

9^h₃₀ a. m., hum. 55, Temp. 25°,05, Bar. 761·8 (25°, 2).

Wägungen mit dem Pyknometer 3, Meerwasser 22 auf der linken Schale, auf der rechten Schale die Gewichte: das Tarirpyknometer + 2 gr. + 200' + 100 + 50 + 10 + 5 + 2 + 1 mgr., alles in der Voraussetzung, dass die Handhabe links steht.

	Handhabe links		Handhabe rechts	
0·13			— 0·16	
	0·98	— 0·865	1·45	— 1·625
0·10		— 0·870	— 0·19	— 1·630
	0·96	— 0·875	1·43	— 1·635
0·07		— 0·880	— 0·22	— 1·635
	0·94	— 0·880	1·40	— 1·635
0·05			— 0·25	
		— 0·874		— 1·632
		Gleichgewichtslage — 0·379		

Eine Wiederholung derselben Messungen der Ausschläge

ergab die Gleichgewichtslage — **0·405**

Das Mittel der Gleichgewichtslagen — **0·392**

10^h₄₀ a. m., Luft-Feuchtigkeit 55, Temp. 25°,00, Bar. 761·9 (25°, 5).

Dieselbe Belastung wie oben gab als Mittel der Gleich-

gewichtslagen — **0·471**

11^h₄₀ a. m., Luft-Feuchtigkeit 55, Temp. 25°,05, Bar. 762·0 (25°, 4).

Dieselbe Belastung wie oben gab als Mittel der Gleich-

gewichtslagen — **0·508**

12^h₅₀ p. m., Luft-Feuchtigkeit 54, Temp. 25°,00, Bar. 761·9 (24°, 8).

Bei derselben Belastung wie oben ergab eine einzelne

Bestimmung der Gleichgewichtslage — **0·520**

während die Wägung mit dem Reiter auf 3 und dem Reiter auf 7 mit Belastung

die Gleichgewichtslage ergab + **0·501**

Ausschlag für den Reiter also **1·021**

Das Pyknometer 3 wurde mit destillirtem Wasser gefüllt und um 2^h₀₀ p. m. in das Eisbad gestellt.

1^h₄₅ p. m., hum 54, Temp. 25°,05, Bar. 761·8 (25°, 1).

Ohne Belastung ergab eine einzelne Bestimmung der Gleich-

gewichtslage — **0·190**

während die Wägung mit dem Reiter auf 3 und dem Reiter auf 7 ohne Belastung
 die Gleichgewichtslage ergab + **0·846**
 Ausschlag für den Reiter also **1·036**

3^h₃₀ p. m., hum. 55, Temp. 25°,00, Bar. 762·8 (27°, 9).

Wägungen mit dem Pyknometer 4, Meerwasser 22 auf der linken Schale, auf der rechten Schale die Gewichte: das Tarirpyknometer + 1 gr. + 500 + 200' + 200 + 20' + 20 + 2' + 2 mgr., alles in der Voraussetzung, dass die Handhabe sich links befindet, ergaben als

Mittel der Gleichgewichtslagen + **0·127**

3^h₄₀ p. m., Luft-Feuchtigkeit 55, Temp. 25°,00, Bar. 761·7 (25°, 2).

Dieselbe Belastung wie oben gab als Mittel der Gleichgewichtslagen + **0·098**

4^h₅₀ p. m., Luft-Feuchtigkeit 54, Temp. 24°,98, Bar. 761·7 (25°, 3).

Dieselbe Belastung wie oben gab als Mittel der Gleichgewichtslagen + **0·070**

6^h₀₀ p. m., Luft-Feuchtigkeit 54, Temp. 24°,96, Bar. 761·8 (25°, 0).

bei derselben Belastung wie oben ergab eine einzelne Bestimmung der Gleichgewichtslage + **0·078**

während die Wägung mit dem Reiter auf 3 und dem Reiter auf 7 mit Belastung
 die Gleichgewichtslage ergab — **0·910**
 Ausschlag für den Reiter also **0·988**

Das Pyknometer 4 wurde mit destillirtem Wasser gefüllt und in Dewar's Gefäss um 7^h₀₀ p. m. eingestellt.

6^h₄₀ p. m., Luft-Feuchtigkeit 55, Temp. 27°,98, Bar. 761·8 (25°, 4)

• Ohne Belastung ergab eine einzelne Bestimmung der Gleichgewichtslage — **0·179**

während die Wägung mit dem Reiter auf 3 und dem Reiter auf 7 ohne Belastung
 die Gleichgewichtslage ergab + **0·840**
 Ausschlag für den Reiter also **1·019**

Messung der Temperatur und des Standes vom Pyknometer 4, Meerwasser 22.

Um 12^h₃₅ p. m., Temperatur des Bades für das Pyknometer 4.

		84 ₁₆	84 ₁₆
direkt abgelesen	24·79	00 ₂₆	00 ₂₇
		10	11
		92	91
Mikrometerablesung	24·792		

Dewar's Gefäß herausgenommen 12^h₄₁ p. m.

Schenkel 7.	2·800			Parallaxe-	80 ₅₄	80 ₅₃
		38 ₂₁	40 ₁₅	Strich:	32 ₅₀	33 ₅₀
Meniskushöhe:		59	55		30	30
		0·12	mm.		35	35
					35	
Schenkel 8.	2·85	42 ₆₆	42 ₆₅	Parallaxe-	95 ₆₀	97 ₅₈
		08 ₄₉	07 ₅₀	Strich:	55 ₅₆	55 ₅₄
		91	92		51	51
		44	43		38	38
Mikrometerablesung	2·844				38	38

Dewar's Gefäß hineingesetzt 12^h₅₀ p. m.

		44 ₉₂	44 ₉₁
Temperatur	24·77	36 ₂₅	35 ₂₆
		69	70
		74	72
Mikrometerablesung	24·773		

Pyknometer 4 mit dem Tarirpyknometer ins Wasserbad gestellt 12^h₅₅ p. m., worauf die oben angeführten Messungen unternommen wurden.

Aus den so erhaltenen Beobachtungen werden nun für das spezifische Gewicht vorläufige Werte in folgender Weise berechnet:

Für das Pyknometer 3 war die Ablesung für:

Schenkel 5.....	2·248	Schenkel 6.....	2·172
Parallaxekorr.....	—·012	Parallaxekorr.....	—·010
	<u>2·236</u>		<u>2·162</u>

In der Tabelle über die Volumina von den Nullstrichen der Schenkel an bis zu den übrigen Teilstrichen findet man:

Volumen in Schenkel 5:.....	10·834 mm ³
Volumen in Schenkel 6:.....	10·659 mm ³
Zusammen =	21·493 mm ³

Indem das Wasser in den Schenkeln ca. 2·2 cm. hoch steht, und die Oberflächenspannung einen Druck von — 4 cm. Wasserdruck repräsentirt, wird der innere Druck — 1·8 cm. Wasserdruck, die Korrektion folglich — 0·004 mm.³ wegen der Ausdehnung des Glases. Der korrigirte und reduzierte Barometerstand ist 759·3. Als innerer Druck ist abgelesen — 1·8 cm. Wasserdruck = — 1·3 mm. Quecksilberdruck. Der ganze das Zusammendrücken von Glas und Wasser bewirkende Druck ist 758·0 mm. Quecksilberdruck, also um 2·0 mm. von der Normale 760 verschieden. Die Korrektion wegen der Zusammendrückbarkeit von Wasser und Glas wird folglich — 0·0039 × 2·0 mm.³ = — 0·008 mm.³

Wir haben also

abgelesene Schenkelvolumina	21·493 mm. ³
Korr. wegen inneren Druckes	— 0·004 —
Korr. wegen Zusammendrückbarkeit	— 0·008 —
zusammen	$a = 21·481 —$
Volumen des Pyknometers	$V_0 = 59·745461 \text{ cm.}^3$
	$V_0 + a = 59·766942 \text{ cm.}^3$

Die beiden ersten Gleichgewichtsbestimmungen ohne Belastung ergaben — 0·170 und — 0·190. Zwischen diesen ist das Pyknometer gewogen worden; nur die letztere wurde aber benutzt. Die letzte Wägung des Pyknometers 3 um 12^h50 p. m. ergab die Gleichgewichtslage — 0·520. Der Unterschied zwischen dieser und der Gleichgewichtslage ohne Belastung ist — 0·330, der Ausschlag für den Reiter ist 1·021, die Empfindlichkeit also $\frac{1·121}{1·070}$. Der Ausschlag — 0·330 repräsentirt also das Gewicht — 0·330 × $\frac{1·070}{1·021} = -0·346$.

Aus der Tabelle über die Gewichte entnimmt man:

Gewicht des Tarirpyknometers	96·935560
— des Pyknometers 3, leer (negativ gerechnet)	— 37·677026
— des Gewichtstückes 2 gr.	2·0000260
— - — 200' mgr.	·1999518
— - — 100 —	·0999965
— - — 50 —	·0500043
— - — 10 —	·0099882
— - — 5 —	·0050031
— - — 2' —	·0020107
— - — 1 —	·0010059
Summe der Gewichtstücke	61·626520.

Volumen des Tarirpyknometers minus Pykn. 3 mit Wasser	0·929	cm. ³
— - Gewichtstückes 2 gr.	0·2414	-
— der Platingewichtstücke 300 mgr.	0·0140	-
— - — 60 —	0·0028	-
— - — 8 —	0·0004	-

Unterschied zwischen dem Volumen der Gewichtstücke und demjenigen des Pyknometers 1·188 cm.³

Der abgelesene Barometerstand 761·9 (24,8) wurde durch Reduktion und Korrektion auf 759·5 geändert. Der Logarithmus des spezifischen Gewichtes der Luft bei diesem Druck, der abgelesenen Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist

$$0\cdot07298 - 3$$

$$\log. 1\cdot188 = 0\cdot07482$$

$$\log. \text{ des Auftriebs} = 0\cdot14780 - 3$$

$$\text{Auftrieb} = 0\cdot001406 \text{ gr.}$$

Wir haben also jetzt:

Die Gewichtstücke minus das Gewicht des leeren Pyknometers 3	61·626520	gr.
Korrektion des Auftriebs	— 0·001406	-
Das Gewicht, repräsentirt durch den Ausschlag	— 0·000346	-
Das reduzierte Gewicht von Meerwasser 22 im Pykn. 3	$p = 61\cdot624768$	gr.

Wir finden nun einen vorläufigen Wert der Dichtigkeit des Meerwassers 22 bezogen auf destillirtes Wasser bei 4° aus der Formel:

$$s_0 = \frac{p}{V_0 + a} = \frac{61\cdot624768}{59\cdot766942} = 1\cdot0310845$$

oder, indem wir setzen $\sigma_0 = 1000 (s_0 - 1)$,

$$\sigma_0 = \mathbf{31\cdot0845.}$$

Für das Pyknometer 4 wurde gefunden:

Temperatur vor der Herausnahme aus Dewar's Gefäss	24·792
— nach der Pyknometerablesung	24·773
Abkühlung während der Ablesung also	0·019

Von diesem Werte nimmt man $\frac{1}{25}$ zur Korrektion der ersten Ablesung, also — 0·001. Der Ablesung 24·792 entspricht gemäss der Korrektionstabelle für das Thermometer die Temperatur 24·851 ohne Nullpunktskorrektion. Letztere war am $\frac{24}{11} - 0\cdot029$. Der Barometerstand war so wenig von 760 verschieden, dass die Korrektion wegen äusseren Druckes 0 ist. Wir haben also die Temperatur

$$T = 24\cdot851 - 0\cdot029 - 0\cdot001 = 24\cdot821.$$

Für das Pyknometer Nr. 4 war die Ablesung für

Schenkel 7	2·800	Schenkel 8	2·844
Parallaxekorr.	— 0·007	Parallaxekorr.	— 0·009
	<u>2·793</u>		<u>2·835</u>

In der Tabelle über die Volumina von den Nullstrichen der Schenkel an bis zu den übrigen Teilstrichen findet man:

Volumen des Schenkel 7	13·726 mm. ³
— - - 8	14·491 —
Korrektion wegen inneren Druckes	— 0·004 —
Korrektion wegen der Zusammendrückbarkeit	— 0·005 —
Korrektion wegen abnormer Form der Oberfläche	— 0·037 —
	<u>$a = 28·171$ mm.³</u>
	$V_{24·6} = 60·445708$ cm. ³
	$V_{24·6} + a = 60·473879$ cm. ³

Hieraus findet man nun als Volumen bei der Temperatur $T = 24·821$

$$(V_{24·6} + a) (1 + \gamma_{59}^{\text{III}} (T - 24·6)) = \mathbf{60·474111}$$
 cm.³,

wo γ_{59}^{III} den Ausdehnungskoeffizienten des Glases bei der Temperatur $\frac{T + 24·6}{2}$ bedeutet.

Die letzte Wägung des Pyknometers 4 ergab die Gleichgewichtslage	0·078
Die darauf folgende Gleichgewichtslage ohne Belastung war	— 0·179
Ausschlag	+ 0·257

Die Empfindlichkeit war $\frac{0·988}{1·070}$, der Wert des Ausschlags folglich $+ 0·257 \times \frac{1·070}{0·988} = 0·278$ mgr.

Gewicht des Tarirpyknometers	96·935560 gr.
— - Pyknometers 4, leer (negativ gerechnet)	— 36·870158 -
— - Gewichtstückes 1 gr.	0·9999942 -
— - — 500 mgr.	0·4999182 -
— - — 200'	— 0·1999518 -
— - — 200	— 0·1999920 -
— - — 50	— 0·0500043 -
— - — 20'	— 0·0200032 -
— - — 20	— 0·0199525 -
— - — 2'	— 0·0020107 -
— - — 2	— 0·0019926 -
Summe der Gewichtstücke	<u>62·059221 gr.</u>

Volumen des Tarirpyknometers minus Pykn. 4 mit Wasser	0.747	cm. ³
— - Gewichtstückes 1 gr.	0.1207	-
— der Platingewichtstücke 90 mgr.	0.0419	-
— - — 90 —	0.0042	-
— - — 4 —	0.0002	-

Unterschied zwischen dem Volumen der Gewichtstücke und demjenigen des Pyknometers 0.914 cm.³,

woraus der Auftrieb bei dem gegebenen Druck, der gegebenen Temperatur und Luftfeuchtigkeit 0.001081 gr.

Wir haben also jetzt:

Die Gewichtstücke minus das Gewicht des leeren Pyknom. 4	62.059221	gr.
Korrektion wegen des Auftriebs	- 0.001081	-
Das Gewicht repräsentirt durch den Ausschlag	+ 0.000278	-
Das reduzirte Gewicht des Meerwassers 22 im Pykn. 4	$p = 62.058418$	gr.

Wir finden nun einen vorläufigen Wert der Dichtigkeit s_T bei der Beobachtungstemperatur 24.821 bezogen auf destillirtes Wasser bei 4° aus der Formel

$$s_T = \frac{p}{(V_{24.6} + a)(1 + \gamma_{59}^{\text{III}}(T - 24.6))} = 1.0261981$$

oder, indem

$$\sigma_T = 1000(s_T - 1),$$

$$\sigma_T = \mathbf{26.1981}.$$

7. Resultate der Bestimmungen der spezifischen Gewichte.

Berechnung der definitiven Werte.

Auf die in Abschnitt 6 beschriebene Weise wurde alle Tage eine vorläufige Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 0° und bei einer Temperatur in der Nähe von 25° ausgeführt. Das Gewicht des Wassers im Pyknometer wurde jedesmal bestimmt, während der Rauminhalt V_0 des Pyknometers bis zu den Nullstrichen hinauf ein für allemal bestimmt ist. Indem die Pyknometer im Laufe der Zeit Raumveränderungen erfahren, werden sich dadurch in die Bestimmungen Fehler einschleichen. Diese Fehler wurden folgendermassen korrigirt. Die Pyknometer wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, dessen

spezifisches Gewicht ganz auf dieselbe Weise wie im früheren Beispiele und durch Anwendung derselben Apparate, Methoden und Konstanten bestimmt wurde. Am zweiten Tage wurde eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Meerwassers vorgenommen, am dritten Tage wurde diese Bestimmung an derselben Wasserprobe wiederholt, und endlich am vierten Tage wurde wieder eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes an destillirtem Wasser vorgenommen. Darauf zwei Bestimmungen an einer neuen Probe von Meerwasser und eine Bestimmung an destillirtem Wasser u. s. w. Die für destillirtes Wasser gefundenen Werte des spezifischen Gewichtes werden nun mit den von Karl Scheel (Zeitschrift für Instrumentenkunde 17 pag. 331, 1897) berechneten Werten verglichen, wodurch man also berechnen kann, wie sich V_0 verändert, und demnach die schliesslichen Werte für das spezifische Gewicht des Meerwassers findet.

Ist s das spezifische Gewicht des Meerwassers, p das Gewicht von Meerwasser bis zu den Nullstrichen des Pyknometers hinauf, so hat man bei der Berechnung $s_0 = \frac{p}{V_0}$, und für destillirtes Wasser mit entsprechenden Bezeichnungen $S_0 = \frac{P}{V_0}$, benutzt. Hierdurch bekommt man ungenaue Werte für S_0 , die, um richtig zu werden, mit dS_0 korrigirt werden müssen. Ist diese Korrektion durch einen Fehler von dV_0 in V_0 entstanden, so hat man

$$ds_0 = -\frac{s_0}{V_0} dV_0$$

$$dS_0 = -\frac{S_0}{V_0} dV_0,$$

woraus

$$ds_0 = \frac{s_0}{S_0} dS_0.$$

Man sieht also, dass, wenn das spezifische Gewicht des destillirten Wassers, um genau ermittelt zu werden, mit dS_0 zu korrigiren ist, man dann das spezifische Gewicht des Meerwassers mit $\frac{s_0}{S_0} dS_0$ korrigiren muss. Es ist ferner ersichtlich, dass eine ganz ähnliche Betrachtung mit hinlänglicher Genauigkeit bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei ca. 25° wird angewendet werden können. Durch Anwendung dieser Methode kann man erwarten, mehrere andere systematische Fehler, die im Laufe einiger Tage nicht viel variiren, zu korrigiren.

Bei den ersten Versuchen wurden keine Doppelbestimmungen des spezifischen Gewichtes des Meerwassers ausgeführt, weshalb jede zweite Bestimmung mit destillirtem Wasser ausgeführt wurde. Zu diesen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes destillirten Wassers wurde ein mit besonderer Sorgfalt behandeltes Destillat benutzt, welches wie eine Probe von Meerwasser in einer grünen Flasche von 10 Lit. aufbewahrt wurde.

Diese Wasserprobe wurde durch Eindampfung untersucht und die elektrische Leitungsfähigkeit gemessen, wodurch es sich herausstellte, dass das Wasser nicht so viel vom Glase aufgelöst hatte oder sonst so verunreinigt worden war, dass das spezifische Gewicht davon merklich beeinflusst werden konnte.

In der folgenden Tabelle wird ein Verzeichnis der Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei 0° gegeben. Unter der Kolumne «Wasserprobe» sind die Nummern der verschiedenen Proben von Meerwasser angeführt. *D* bedeutet destillirtes Wasser. Norm. VI bedeutet eine bestimmte Probe Normalwasser, das in zugeschmolzenen Glastuben aufbewahrt wurde. *4 F* bedeutet verschiedene Proben, durch Verdünnung der Probe Nr. 4 mit destillirtem Wasser in bekanntem Verhältnisse gebildet. Dr. Forchs Probe bezeichnet eine Verdünnungsprobe, die von Dr. Forch bei den Ausdehnungsbestimmungen benutzt wurde. In der Kolumne « σ_0 , vorläufiger Wert» sind alle Resultate der Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, sowohl für Meerwasser als für destillirtes Wasser, in der Reihe aufgeführt, in welcher diese Bestimmungen ausgeführt sind. Ist s_0 das spezifische Gewicht bei 0°, so wird σ_0 durch

$$\sigma_0 = 1000 (s_0 - 1)$$

bestimmt sein. — Die Bedeutung der Kolumne « σ_0 , wegen Veränderung des V_0 korrigirt» wird aus dem oben angeführten unmittelbar einleuchten. Es ist eine Ziffer mehr als notwendig mitgenommen, da man nicht im voraus wissen konnte, wie die Resultate ausfallen würden, und man sich ausserdem dagegen sichern musste, durch die vielen Zwischenrechnungen etwas an der Genauigkeit zu verlieren.

Für V_0 ist überall der Wert 59·745461, für destillirtes Wasser $\sigma_0 = -0·13235$ benutzt.

Monat	Datum	Wasserprobe	σ_0 vorläufiger Wert	σ_0 wegen Ver- änderung des V_0 korrigirt	Monat	Datum	Wasserprobe	σ_0 vorläufiger Wert	σ_0 wegen Ver- änderung des V_0 korrigirt
Juni 1900	18	D	— 0·12953		Juli	1	D	— 0·12938	
—	20	D	— 0·12870						
—	21	3	28·43412	28·43086	August	10	D	— 0·13249	
—	22	D	— 0·12958		—	11	9	15·11402	15·11364
—	23	1	26·99166	26·98864	—	13	9	15·11245	15·11181
—	25	D	— 0·12929		—	14	D	— 0·13177	
—	26	2	28·17008	28·16787	—	15	29	6·68374	6·68336
—	27	D	— 0·13164		—	16	29	6·68234	6·68225
—	28	25	23·25435	23·25283	—	17	D	— 0·13264	
—	29	D	— 0·13044		—	20	10	18·64380	18·64516
—	30	Norm. VI	28·14439	28·14182	—	21	D	— 0·13382	

Monat	Da- tum	Wasserprobe	σ_0 vorläufiger Wert	σ_0 wegen Ver- änderung des V_0 korrigirt	Monat	Da- tum	Wasserprobe	σ_0 vorläufiger Wert	σ_0 wegen Ver- änderung des V_0 korrigirt
August	22	10	18·64442	18·64593	Oktober	27	32	2·08309	2·09267
—	23	1	26·98895	26·99044	—	29	D	— 0·14169	
—	24	1	26·98950	26·99086	—	30	16	26·32035	26·33020
—	25	D	— 0·13350		—	31	16	26·32077	26·33064
—	26	25	23·25647	23·25737	November	1	D	— 0·14094	
—	27	25	23·25597	23·25665	—	2	33	4·21518	4·22492
—	28	D	— 0·13279		—	3	33	4·21592	4·22568
—	29	30	11·74375	11·74402	—	5	D	— 0·14172	
—	30	30	11·74497	11·74502	—	6	9	15·10141	15·11141
					—	7	10	18·63598	18·64610
					—	8	D	— 0·14182	
					—	9	Dr. Forchs Probe	2·51770	2·52777
					—	10	Dr. Forchs Probe	2·51650	2·52665
					—	12	D	— 0·14290	
					—	14	22	31·08339	31·09396
					—	15	D	— 0·14234	
					—	16	23	32·28208	32·29272
					—	19	D	— 0·14229	
					—	20	12	20·74903	20·75949
					—	22	D	— 0·14296	
					—	23	33	4·21445	4·22466
					—	24	22	31·08451	31·09497
					—	26	D	— 0·14205	
					—	27	23	32·28230	32·29267
					—	28	11	25·97763	25·98792
					—	29	D	— 0·14216	
					—	30	19	28·69360	28·70387
					Dezember	1	20	29·42914	29·43939
					—	3	D	— 0·14174	
					—	4	21	29·63614	29·64636
					—	5	Schwedische Prb.	27·24474	27·25493
					—	6	D	— 0·14242	
					—	8	8	15·77544	15·78555
					—	10	D	— 0·14481	
					—	11	28	8·45843	8·46856
					—	12	Schwedische Prb.	27·24393	27·25425
					—	13	7	14·68275	14·69300
					—	14	D	— 0·14355	

In der folgenden Tabelle sind die mit Pyknometer 4 vorgenommenen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes bei ca. 25° aufgeführt. Die Wasserproben sind im allgemeinen dieselben wie in der vorigen Tabelle. Die Kolumne T enthält die Beobachtungstemperatur,

auf die in dem Beispiele angeführte Weise bestimmt, und gibt folglich die auf Wasserstoffskala reduzierte Temperatur an. Ist s_T das spezifische Gewicht bei der Temperatur T° , so ist σ_T durch

$$\sigma_T = 1000 (s_T - 1)$$

bestimmt. — Unter « σ_T , vorläufiger Wert» sind die auf dieselbe Weise wie im Beispiele (also mit Benutzung bestimmter, unkorrigierter Werte für V_T , den Rauminhalt des Pyknometers bis zu den Nullstrichen hinauf bei der Temperatur T) gefundenen Resultate aufgeführt. Die benutzten Werte sind pag. 40 angeführt. — Die Kolumne « σ_T , wegen Veränderung des V_T korrigirt» versteht sich ohne besondere Erklärung. Ebenso die folgende Kolumne $\sigma_{24.6}$, auf die Temperatur 24.600 reduziert.

Monat	Datum	Wasserprobe	T Temperatur	σ_T vorläufiger Wert	σ_T wegen Verän- derung des V_T korrigirt	$\sigma_{24.6}$
Juni 1900	18	D	25.906	— 3.17739		
—	19	3	25.861	23.37531	23.3840	23.7707
—	20	D	25.829	— 3.14961		
—	21	3	25.852	23.37241	23.3816	23.7654
—	22	D	25.815	— 3.17589		
—	23	1	25.718	22.06408	22.0736	22.4133
—	25	D	25.695	— 3.12078		
—	26	2	25.695	23.17582	23.1861	23.5208
—	27	D	25.653	— 3.10413		
—	28	25	25.687	18.58839	18.5989	18.9227
—	29	D	25.715	— 3.13125		
August	10	D	24.486	— 2.80224		
—	13	9	24.563	11.31648	11.33709	11.32671
—	14	D	24.532	— 2.83086		
—	15	29	24.556	3.48137	3.50212	3.49042
—	16	29	24.583	3.47315	3.49406	3.48954
—	17	D	24.642	— 2.85812		
—	18	10	24.670	14.57614	14.59756	14.61762
—	20	10	24.801	14.53981	14.56151	14.61921
—	21	D	24.900	— 2.92670		
—	22	9	24.876	11.22634	11.24823	11.32597
—	23	1	24.787	22.33894	22.36120	22.41742
—	24	1	24.820	22.33195	22.35432	22.42046
—	25	D	24.825	— 2.90565		
—	26	25	24.713	18.87156	18.89410	18.92736
—	27	25	24.538	18.92340	18.94604	18.92783
—	28	D	24.449	— 2.81205		

Monat	Datum	Wasserprobe	T Temperatur	σ_T vorläufiger Wert	σ_T wegen Verän- derung des V_T korrigirt	$\sigma_{24.6}$
August 1900	29	30	24.445	8.21273	8.23531	8.19280
—	30	30	24.529	8.19041	8.21306	8.19357
Neues Tarirpyknometer						
September	1	D	24.629	— 2.86004		
—	2	2	24.580	23.50880	23.53590	23.52987
—	3	2	24.308	23.59211	23.61992	23.53214
—	4	D	24.417	— 2.80873		
—	5	3	24.390	23.80729	23.83576	23.77249
—	6	3	24.463	23.78350	23.81221	23.77089
—	7	D	24.395	— 2.80387		
Oktober	11	D	24.575	— 2.81995		
—	12	4	24.698	23.73720	23.73769	23.76733
—	13	4	24.713	23.73357	23.73439	23.76857
—	15	D	24.695	— 2.85303		
—	16	4 F ₁ a	24.664	11.31474	11.31609	11.33407
—	17	4 F ₁ b	24.597	11.06434	11.06588	11.06504
—	18	D	24.796	— 2.87799		
—	19	4 F ₂ a	24.614	3.34621	3.34802	3.35174
—	20	4 F ₂ b	24.628	3.35058	3.35253	3.35997
—	22	D	24.642	— 2.84106		
—	23	4 F ₃ a	24.650	— 0.78594	— 0.78383	— 0.77095
—	24	4 F ₃ b	24.544	— 0.76491	— 0.76279	— 0.77718
—	25	D	24.581	— 2.82375		
—	26	32	24.614	— 0.76823	— 0.76611	— 0.76251
—	27	32	24.642	— 0.77510	— 0.77302	— 0.76221
—	29	D	24.672	— 2.84851		
—	30	16	24.629	21.79166	21.79369	21.80235
—	31	16	24.628	21.79135	21.79334	21.80171
November	1	D	24.627	— 2.83669		
—	2	33	24.631	1.19835	1.20018	1.20828
—	5	D	24.558	— 2.81864		
—	6	9	24.531	11.34372	11.34533	11.32598
—	7	10	24.630	14.60956	14.61110	14.61969
—	8	D	24.646	— 2.83889		
—	9	Dr. Forch's Probe	24.686	— 0.38813	— 0.38676	— 0.36454
—	10	Dr. Forch's Probe	24.686	— 0.38471	— 0.38343	— 0.36121
—	12	D	24.661	— 2.84630		
—	13	22	24.685	26.23820	26.23927	26.26533
—	14	22	24.744	26.22340	26.22440	26.26859
—	15	D	24.671	— 2.84362		
—	16	23	24.670	27.36527	27.36609	27.38768
—	17	23	24.655	27.36936	27.37010	27.38705
—	19	D	23.727	— 2.61258		

Monat	Datum	Wasserprobe	T Temperatur	σ_T vorläufiger Wert	σ_T wegen Verän- derung des V_T korrigirt	$\sigma_{24.6}$
November 1900	20	12	24.456	16.63101	16.63152	16.58988
—	22	D	24.831	— 2.88469		
—	23	33	24.841	1.14556	1.14588	1.20909
—	24	22	24.821	26.19810	26.19839	26.26628
—	26	D	24.880	— 2.90229		
—	27	Dr. Forchs Probe	24.799	— 0.41334	— 0.41314	— 0.36163
—	28	11	24.857	21.40499	21.40517	21.48205
—	29	D	24.829	— 2.88350		
—	30	19	24.869	23.94627	23.94644	24.02806
Dezember	1	20	24.858	24.63664	24.63682	24.71536
—	3	D	24.939	— 2.91458		
—	4	21	25.013	24.78009	24.78032	24.90648
—	6	D	24.595	— 2.82524		
—	7	7	24.562	10.95067	10.95116	10.94054
—	8	8	24.532	11.97240	11.97300	11.95386
—	10	D	24.670	— 2.84587		
—	11	28	24.613	5.14451	5.14558	5.14908
—	12	Schwedische Probe	24.679	22.64369	22.64495	22.66869
—	13	7.	24.645	10.92517	10.92667	10.93927
—	14	D	24.670	— 2.84963		

Die bei der Korrektion des σ_0 wegen der Veränderungen des V_0 benutzten Kurven sind in Fig. 9 gezeichnet. Die Zeit ist als Abscisse eingezeichnet, während die Ordinaten den für destillirtes Wasser geltenden Wert von σ_0 (also — 0.13235) abzüglich des vorläufigen Wertes von σ_0 , wie dieser in der Tabelle aufgeführt ist, angeben. Die durch die Beobachtungen bestimmten Punkte sind mittels einer punktierten Linie verbunden, während angenommen wird, dass die wirklichen Differenzen durch die voll gezogene Linie, die zwischen den Beobachtungspunkten nach Schätzung gezeichnet ist, bestimmt sind. Dass die Ordinaten mit der Zeit wachsen, bedeutet, dass die für die spezifischen Gewichte gefundenen vorläufigen Werte abnehmen, was sich daraus erklären lässt, dass V_0 abnimmt. Man sieht, dass die Kurve im Laufe der Zeit hauptsächlich steigend ist, dem Zusammenziehen des Glases entsprechend. Obgleich es als Regel zu betrachten ist, dass sich gläserne Gefässe in den ersten Jahren nach dem Blasen andauernd zusammenziehen, sieht man doch, dass die Kurve an vielen Stellen herabgehend gezeichnet ist, wo die Beobachtungen in dieser Richtung zu gehen scheinen. Dies lässt sich damit begründen, dass die Abweichungen in den einzelnen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes des destillirten Wassers keineswegs allein von den Veränderungen des V_0 bewirkt werden,

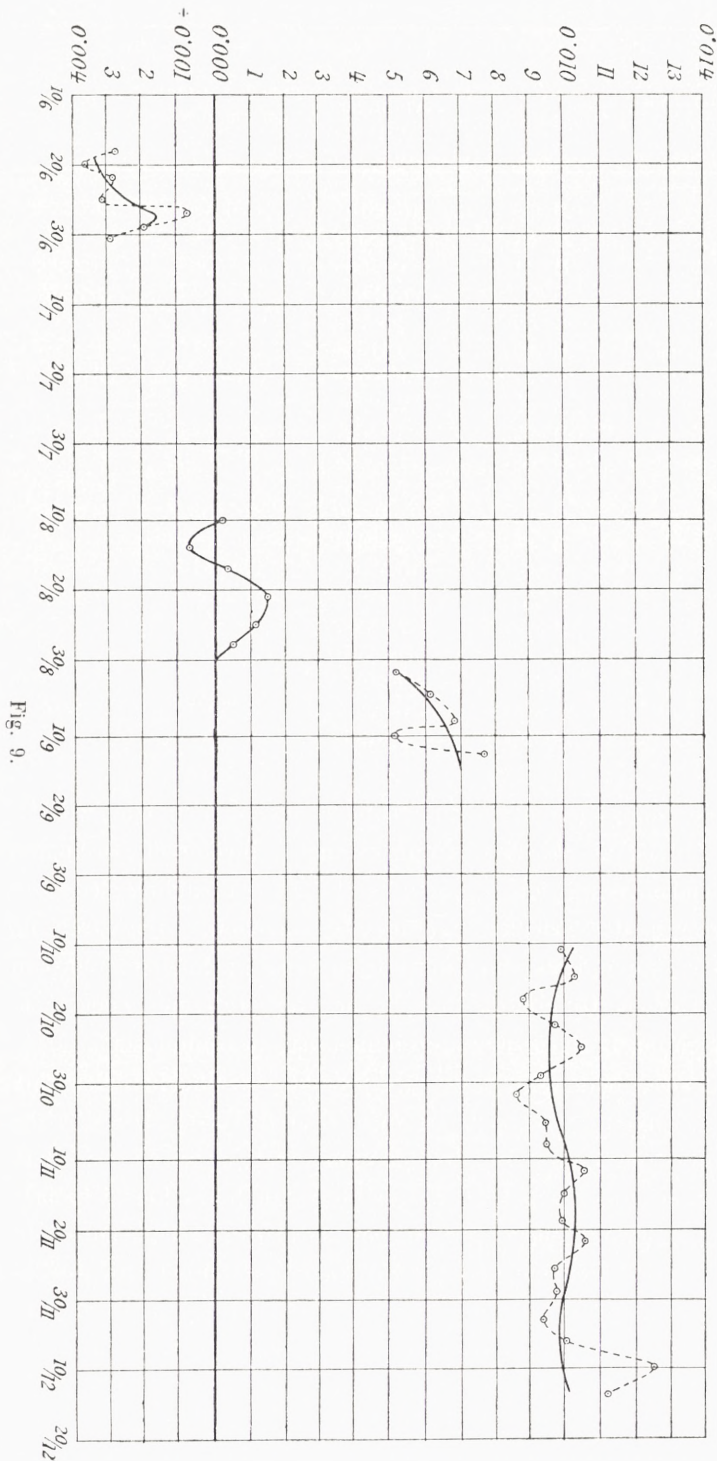


Fig. 9.

dass vielmehr geringe, zum Teil unbewusste Veränderungen der Methode und verschiedene Umstände, die man nicht hat beherrschen oder kontrollieren können, im Laufe der Kurve Veränderungen bewirken können, welcher somit ein beliebiger sein kann. Dass die Kurve nicht ohne Unterbrechung gezeichnet, sondern in 4 Abteilungen geteilt ist, ist darin begründet, dass zwischen den verschiedenen Abteilungen längere Zeiträume liegen, in denen sich die Methode unwillkürlich ändert. Die Beobachtungsperiode vom 10. August bis zum 13. September hat man in zwei teilen müssen, da das Tarirpyknometer am 30. August zersprang und man dann ein neues benutzen musste. Obgleich jedes der beiden Tarirpyknometer mit der grösstmöglichen Sorgfalt mittels der Gewichte für sich gewogen war, sieht man doch, dass der letzte Teil der Kurve keineswegs mit dem ersten Teile in kontinuierliche Verbindung gebracht werden kann, der beste Beweis dafür, dass man durch Anwendung des Tarirpyknometers bedeutende Vorteile erriecht.

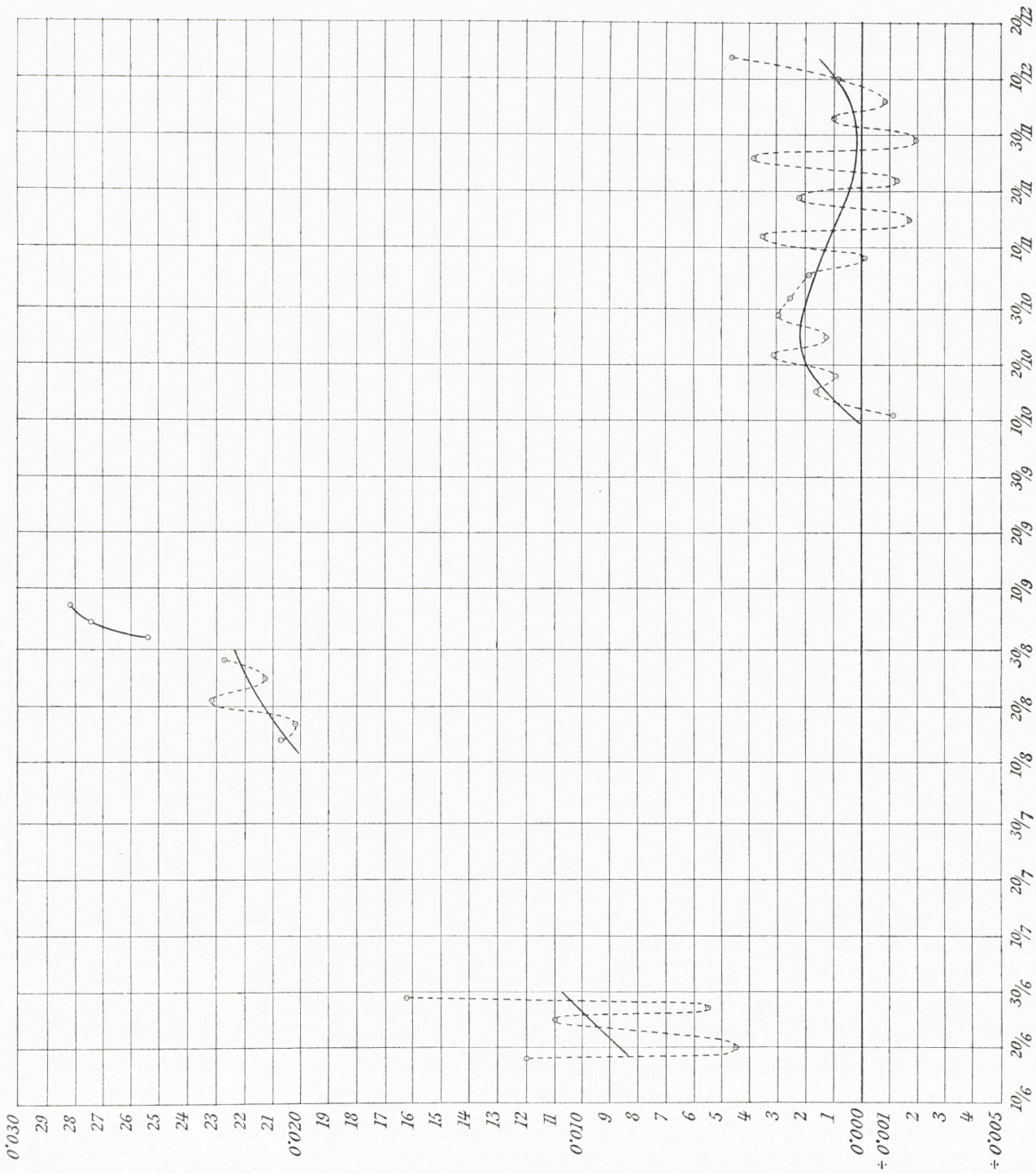


Fig. 10.

Fig. 10 ist auf ähnliche Weise wie Fig. 9 gezeichnet. Die Ordinaten sind hier die nach Scheel berechneten Werte von σ_T abzüglich des vorläufigen Wertes von σ_T , wie sie in der Tabelle aufgeführt sind. Wie früher angeführt, ist für die letzte Serie ein anderer Wert von V_T benutzt, woraus folgt, dass diese Serie mit den vorigen nicht direkt verglichen werden kann.

24. Meereswasser 22.

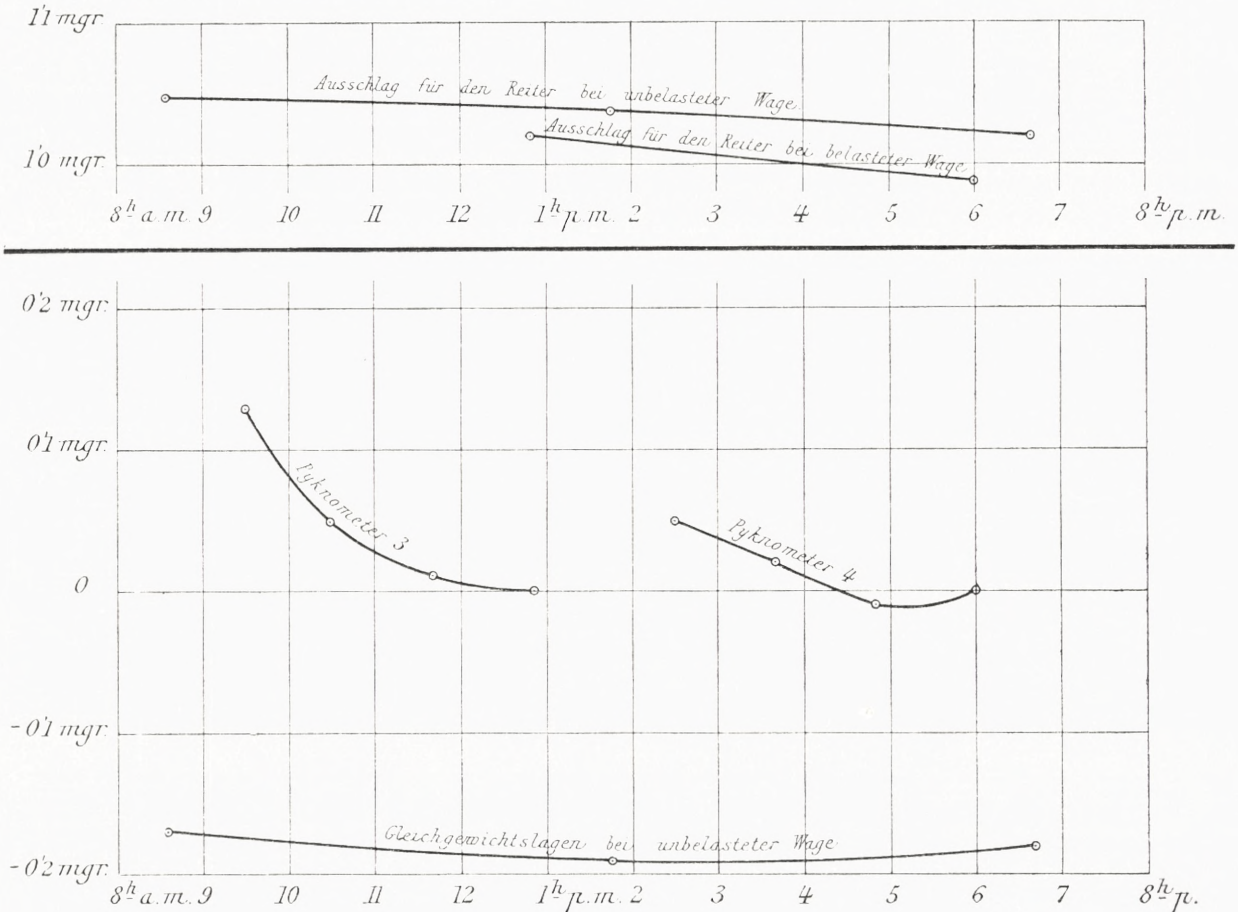


Fig. 11.

Wie aus dem Beispiele hervorgeht, variiert das Gewicht der Pyknometer, während sie auf der Wage stehen, nicht so ganz wenig. Um zu sehen, wie sich dieses Gewicht und die Empfindlichkeit während der Wägungen ändern, sind alle Wägungsergebnisse aus dem Beispiele in untenstehender Zusammenstellung aufgeführt.

Um 8 ^h 35 a. m. war die Gleichgewichtslage ohne Belastung	— 0·170	
und der Ausschlag für den Reiter		1·046
— 9 ^h 30 a. m. war die Gleichgewichtslage mit Pyknometer 3		— 0·392
— 10 ^h 30 a. m. — - — - — -		— 0·471
— 11 ^h 40 a. m. — - — - — -		— 0·508
— 12 ^h 50 p. m. — - — - — -		— 0·520
und der Ausschlag für den Reiter		1·021
— 1 ^h 45 p. m. war die Gleichgewichtslage ohne Belastung	— 0·190	
und der Ausschlag für den Reiter		1·036
— 2 ^h 30 p. m. war die Gleichgewichtslage mit Pyknometer 4		+ 0·127
— 3 ^h 40 p. m. — - — - — -		+ 0·098
— 4 ^h 50 p. m. — - — - — -		+ 0·070
— 6 ^h 00 p. m. — - — - — -		+ 0·078
und der Ausschlag für den Reiter		0·988
— 6 ^h 40 p. m. war die Gleichgewichtslage ohne Belastung	— 0·179	
und der Ausschlag für den Reiter		1·019

Diese Grössen sind in Fig. 11 graphisch dargestellt, wobei die Zeit Abscisse ist. Die Ordinaten sind mit Milligrammen bezeichnet, obgleich sie in der That nur die Ausschläge der Wage bedeuten. Da die Empfindlichkeit indessen annähernd gleich 1 ist und der Auftrieb nur so wenig variiert, kann man hier, wo es sich nur darum handelt, sich über die vorgegangenen Veränderungen eine Meinung zu bilden, sehr wohl annehmen, dass die Ausschläge direkt Milligramme angeben. Die Gleichgewichtslagen ohne Belastung sind aus den Beobachtungen direkt in die Figur eingeführt. Dasselbe gilt für die fünf Ausschläge für den Reiter. Was dagegen die Pyknometer betrifft, so ist der Unterschied zwischen den beobachteten Gleichgewichtslagen und der letzten derselben eingesetzt.

Für jeden Beobachtungstag also, sowohl bei Wägungen von Meerwasser als von destillirtem Wasser, wurden die Beobachtungen wie in Fig. 11 graphisch dargestellt. Es zeigte sich dann, dass der Ausschlag für den Reiter ohne Belastung nur ganz wenig variierte. Diese Bestimmungen, die nicht direkt angewendet werden sollten, wurden nur vorgenommen, um zu sehen, ob während der Wägungen etwas geschehen sei, was eine Fehlwägung verursachen und sich durch eine geänderte Gleichgewichtslage ohne Belastung zu erkennen geben könnte. Staub, der sich während der Wägung auf die Schalen setzt, wird einen solchen Einfluss auf die Wägungen haben.

Die Kurve für Pyknometer 3, Fig. 11, ist typisch für alle Wägungen dieses Pyknometers. Das Gewicht nimmt zuerst schnell, später langsam ab, um gegen einen bestimmten Wert zu konvergieren. Man sieht, dass das Pyknometer, während es auf

der Wage gestanden hat, im ganzen um ca. 0.13 mgr. verloren hat. Gewöhnlich verlor es jedoch etwas mehr, bisweilen sogar um 0.4 mgr. Die Kurve für Pyknometer 4 zeigt, dass dieses Pyknometer am $24/11$ zuerst um ca. 0.06 mgr. abnahm und dann um ca. 0.01 mgr. zunahm; es war indessen ebenso oft der Fall, dass dieses Pyknometer zuerst etwas an Gewicht zunahm und dann ein wenig abnahm. Die Gewichtsveränderungen dieses Pyknometers sind indessen stets nur klein. Wie die Veränderungen auch vorgehen, nehmen wir an, dass das Gewicht gegen einen bestimmten Wert konvergiert, und dass

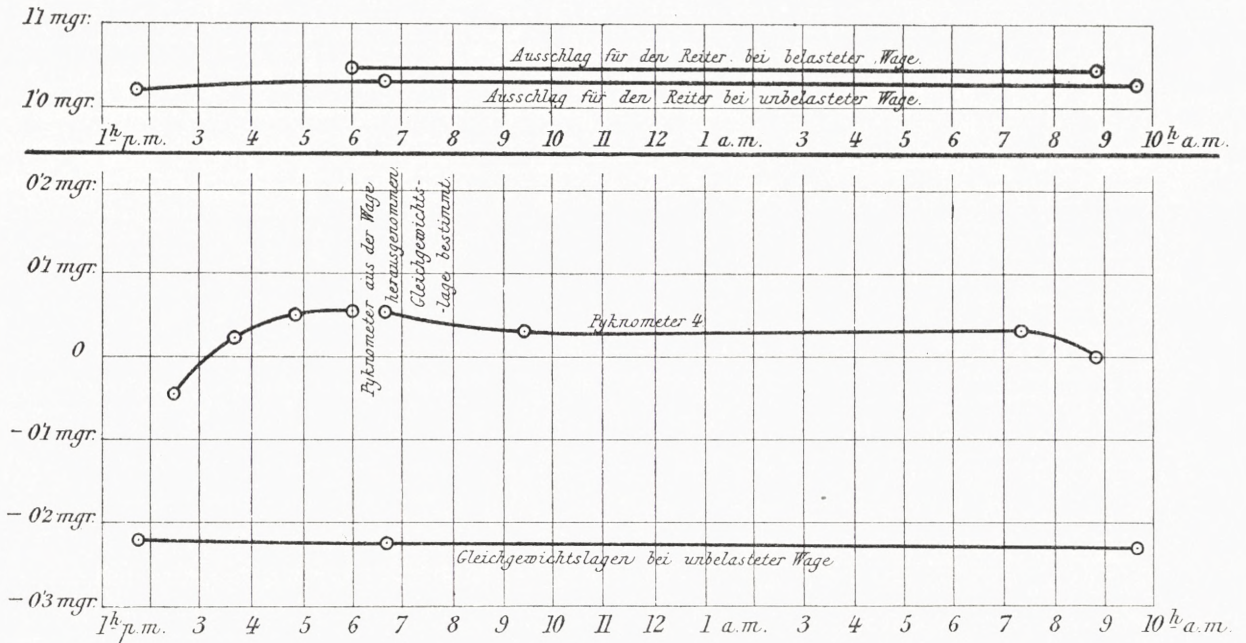


Fig. 12.

dieser annähernd durch die letzte Wägung repräsentirt ist. Deshalb ist ausschliesslich dieser benutzt. Dass dieses Verfahren berechtigt ist, sieht man aus Fig. 12. Nachdem die Wägung auf die gewöhnliche Weise vorgenommen und die Gleichgewichtslage ohne Belastung bestimmt war, wurde das Pyknometer wieder auf die Wage gesetzt, wo es von 7 Uhr Abends bis 9 Uhr Morgens stand, ohne dass sich das Gewicht viel änderte. In Fig. 13 ist ein ähnlicher Versuch mit dem Pyknometer 3 dargestellt. Nachdem die Wägung um 12^h 50 p. m. auf die gewöhnliche Weise beendet war, wurde das Pyknometer, ohne dass die Kappen gelöst wurden, in ein Glas in der Luft ausserhalb der Wage gesetzt und blieb bis zum nächsten Morgen darin stehen. Darauf wurde es eine Stunde hindurch in Eis gesetzt, worauf es auf die gewöhnliche Weise in einem Wasserbade zur Temperatur des

Tarirpyknometers erwärmt und um 10^h30 a. m. gewogen wurde. Diese und einige der folgenden Wägungen sind in Fig. 13 gezeichnet (die Kurve rechts). Man sieht aus den beiden Kurven, dass das Gewicht des Pyknometers auf die gewöhnliche Weise in der Wage abnimmt. Wenn es in Eis gebracht wird, nimmt das Gewicht wieder bis zum ursprünglichen Werte zu, worauf dasselbe wieder in normaler Weise abnimmt, wenn es im Wagekasten steht. Die letzte Wägung, die auf Fig. 13 eingezeichnet ist, wurde um 6^h30 p. m. vorgenommen und gab die Gleichgewichtslage + 0.007. Das Pyknometer stand auf der Wage, ohne dass der Kasten geöffnet wurde, bis die letzte der unten angeführten Wägungen vorgenommen war. 17 Stunden nach der Wägung um 6^h30 war die Gleichgewichtslage + 0.031. Nach 37 Stunden + 0.051. Hieraus geht hervor, dass das Pyknometer bei den

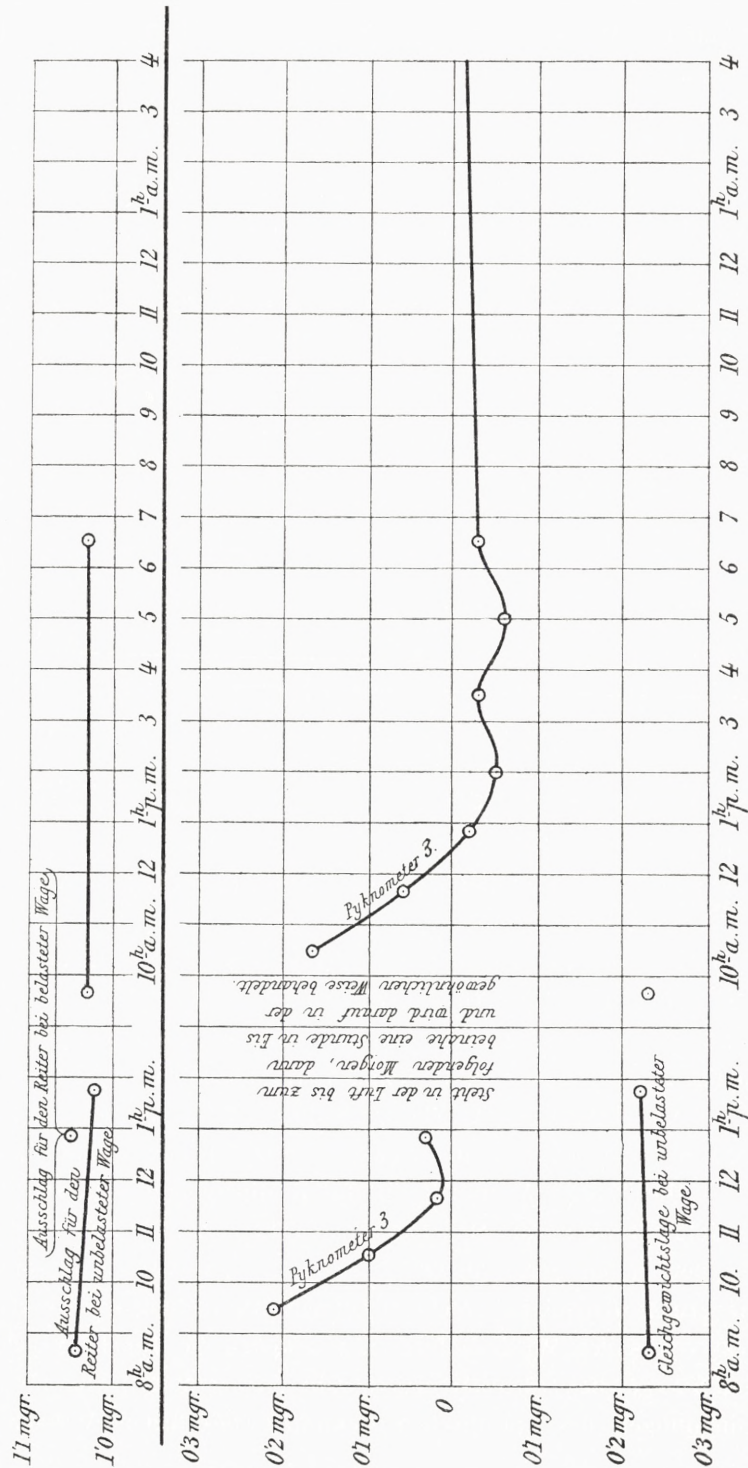


Fig. 13.

gewöhnlichen Wägungen auf der Wageschale hinreichend lange steht um ein hinlänglich konstantes Gewicht zu bekommen. Man sieht zugleich, dass in 3 Tagen keine wägbaren Mengen vom Wasser aus dem Pyknometer verdampfen.

Der Grund der Gewichtsveränderungen, welche die Pyknometer (das Tarirpyknometer einbegriffen) erleiden, wenn sie auf der Wageschale stehen, ist wahrscheinlich in verschiedenen Verdichtungen an der Oberfläche des Pyknometerglases zu suchen. Aus Fig. 13 sieht man, dass das Glas, wenn es in Eis sich befunden hat, selbst lange Zeit, nachdem es zur Temperatur des Tarirpyknometers erwärmt und wie dieses abgetrocknet worden ist, an Gewicht verliert. Es leuchtet ein, dass die Bestimmung des Gewichtes durch diese Veränderungen in hohem Grade unsicher gemacht wird. Für die Bestimmungen bei 0° ist diese Fehlerquelle die grösste, die überhaupt existirt. Für die Bestimmungen bei 25° ist die Temperaturbestimmung die grösste Fehlerquelle.

Da nun σ_T bestimmt und auf die erwähnte Weise wegen etwaiger Veränderungen im Rauminhalte des Pyknometers korrigirt worden war, wurde hieraus $\sigma_{24.6}$ (die letzte Kolonne der Tabelle 1) vermöge der Ausdehnungsbestimmungen, welche von Dr. Forch vorgenommen waren, berechnet. Derselbe hatte nach der Methode der kleinsten Quadrate aus seinen Beobachtungen den spez. Rauminhalt des Meerwassers als eine Funktion dritten Grades der Temperatur berechnet. Aus den gebildeten Formeln wurden durch graphische Interpolation die Koeffizienten jeder der Konzentrationen ermittelt, deren spezifisches Gewicht bestimmt war; daraus wurde dann der Ausdehnungskoeffizient für die Temperatur berechnet, welche mitten zwischen der Beobachtungstemperatur und 24.6 liegt. Die so gebildeten Ausdehnungskoeffizienten wurden darauf zur Reduktion von σ_T auf $\sigma_{24.6}$ benutzt. Da $T-24.6$ eine kleine Grösse ist, so ist es nicht nötig, den Ausdehnungskoeffizienten mit besonderer Genauigkeit zu kennen, um $\sigma_{24.6}$ mit praktisch derselben Genauigkeit als derjenigen, mit welcher σ_T bestimmt war, berechnen zu können.

Aus den in der Tabelle aufgeführten Wiederholungen wurden Mittelzahlen gebildet, sodass σ_0 und $\sigma_{24.6}$ die in untenstehenden Tabellen *a* und *b* angeführten Werte erhielten.

Die Tabelle *b* enthält all die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, die an künstlichen Proben von Meerwasser ausgeführt wurden, nebst den Bestimmungen, welche unter der ersten Serie ausgeführt wurden und deshalb (besonders was $\sigma_{24.6}$ betrifft) auf keine grosse Genauigkeit rechnen können (Anwendung des Vaselineölbades statt des Wasserbades). Aus den Wiederholungen, aus denen die Tabelle *a* gebildet ist, wird der Mittelfehler für σ_0 zu 0.00072 berechnet, während der Mittelfehler für $\sigma_{24.6}$ 0.00113 ist. Aus den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes destillirten Wassers können die Mittelfehler

ebenfalls berechnet werden, indem man für jede einzelne Bestimmung der letzten Serie die Differenz zwischen dem beobachteten Werte und dem durch die ausgezogene Kurve, Fig. 9 und 10, bestimmten Werte bildet. Aus diesen Werten wird der Mittelfehler auf die gewöhnliche Weise berechnet. Man erhält den Mittelfehler für σ_0 gleich 0·00082 und für $\sigma_{24\cdot6}$ gleich 0·00171. Der Grund, weshalb letzterer so gross geworden ist, ist darin zu

Tabelle a.

Wasserprobe	σ_0	$\sigma_{24\cdot6}$	Wasserprobe	σ_0	$\sigma_{24\cdot6}$
23	32·29269	27·38736	11	25·98792	21·48205
22	31·09446	26·26673	25	23·25701	18·92759
21	29·64636	24·90648	12	20·75949	16·58988
20	29·43939	24·71536	10	18·64573	14·61884
19	28·70387	24·02806	8	15·78555	11·95386
3	28·43569	23·77169	9	15·11229	11·32622
4	28·43096	23·76795	7	14·69300	10·93990
2	28·17765	23·53100	30	11·74452	8·19318
Schwedische	27·25459	22·66869	28	8·46856	5·14908
1	26·99065	22·41894	29	6·68280	3·48998
16	26·33042	21·80203	33	4·22509	1·20868
			32	2·09262	— 0·76236

Tabelle b.

Wasserprobe	σ_0	$\sigma_{24\cdot6}$	Wasserprobe	σ_0	$\sigma_{24\cdot6}$
3	28·43086	23·7707	4 F ₁ b	14·83266	11·06504
3	28·43086	23·7654	4 F ₂ a	6·53540	3·35174
2	28·16787	23·5208	4 F ₂ b	6·54418	3·35997
1	26·98864	22·4133	4 F ₃ a	2·08772	— 0·77095
25	23·25283	18·9227	4 F ₃ b	2·08278	— 0·77718
4 F ₁ a	15·12148	11·33407	Dr. Forchs Probe	2·52721	— 0·36246

suchen, dass bei ein paar Bestimmungen grobe Fehler begangen sind. Da man aber nicht weiss, welche Fehler begangen sind, hat man doch diese Bestimmungen bei der Bildung der Mittelfehler mitgenommen.

Da der Mittelfehler für σ_0 weniger als 10^{-3} ist, muss das Resultat mit 4 Dezimalen angeführt werden; und befolgt man die Regel, dass die Zwischenrechnungen auf 1 Ziffer mehr ausgeführt werden, als man im Resultate wünscht, sieht man, dass die Berechnungen mit der richtigen Anzahl von Ziffern ausgeführt sind. Was $\sigma_{24\cdot6}$ betrifft, so hätte man dagegen eine Ziffer sparen können. Dies konnte man indessen nicht im voraus

wissen, und die überzählige Ziffer ist aus Rücksicht auf die formelle Übereinstimmung mit σ_0 stets beibehalten. Aus der Grösse der Mittelfehler sieht man, dass die Bestimmung des σ_0 weit genauer ist als die Bestimmung des $\sigma_{24.6}$, trotzdem dass man Pyknometer 3 mit keiner so grossen Genauigkeit hat wägen können als Pyknometer 4. Der Grund dieses Verhältnisses ist ausschliesslich die Unsicherheit bei den Temperaturbestimmungen.

Die Relation zwischen σ_0 und σ_t . Nach verschiedenen Ausrechnungsversuchen wurde versucht, σ_t als eine Funktion zweiten Grades von σ_0 darzustellen. Indem t bei dieser Untersuchung den Wert 24.6 hat, setzen wir also

$$\sigma_t = a + b\sigma_0 + c\sigma_0^2.$$

Aus dieser Formel wird a eliminiert mittels der entsprechenden Formel für destillirtes Wasser, dessen spezifisches Gewicht Σ' genannt wird. Wir setzen also $\Sigma'_t = a + b\Sigma'_0 + c\Sigma_0^2$. Durch Subtraktion ergibt sich, indem Σ'_0 gleich -0.1324 ist,

$$\sigma_t - \Sigma'_t = (\sigma_0 + 0.1324) [b + c(\sigma_0 - 0.1324)].$$

Man sieht leicht, dass b nur wenig verschieden von 1 sein wird. Wir setzen deshalb $b = 1 - A_t$, und statt c wird B_t gesetzt. Wir haben dann

$$\sigma_t = \Sigma'_t + (\sigma_0 + 0.1324) (1 - A_t + B_t(\sigma_0 - 0.1324)).$$

Zur Berechnung der Konstanten $A_{24.6}$ und $B_{24.6}$ dieser Formel werden die Werte der Tabelle a benutzt, indem die Gewichte der einzelnen Beobachtungen durch die Anzahl der Wiederholungen bestimmt sind. Σ wird aus Scheel's Tabelle genommen. Unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate findet man: *

$$A_{24.6} = 0.074475 \text{ und } B_{24.6} = 0.00019766.$$

Die Formel ist also:

$$\sigma_t = -2.8273 + (\sigma_0 + 0.1324) (1 - 0.074475 + 0.00019766(\sigma_0 - 0.1324)).$$

Setzt man die aus der Tabelle entnommenen Werte von σ_0 in diese Formel ein, und sind $o-u$ die Differenzen zwischen den in der Tabelle aufgeführten Werten von $\sigma_{24.6}$ und den aus der Formel berechneten, so erhält man folgende Reihe, indem $o-u$ gerade unter der Nummer der Wasserprobe angeführt ist. $o-u$ ist hierbei mit 1000 multipliziert.

Wasserprobe	23	22	21	20	19	3	4	2	Schwedische	1	16
$o-u$	-1.60	1.78	-0.84	2.01	3.91	-1.22	-0.53	-0.20	1.92	-0.72	0.39

Wasserprobe	11	25	12	10	8	9	7	30	28	29	33	32
$o-u$	0.94	0.59	-3.87	-2.11	-0.46	-0.87	3.34	0.92	1.89	0.91	-0.42	4.85

Aus dem Wechsel der Vorzeichen von $o-u$ und aus der Grösse desselben sieht man, dass die Formel den Beobachtungen so völlig genügt, als man es von einer so einfachen Formel verlangen kann. Wird aus dieser Reihe der Mittelfehler der einzelnen Beobachtungen gebildet, so findet man 0.0021. Falls die Formel strenge Gültigkeit hätte, sollte man den Mittelfehler 0.0014 erwarten, welcher aus den Mittelfehlern 0.00072 für σ_0 und 0.00113 für $\sigma_{24.6}$ berechnet wird. Werden die aus den Messungen an destilliertem Wasser gefundenen Mittelwerte benutzt, so wäre 0.0019 zu erwarten. Es ergibt sich also, dass der Mittelfehler ein wenig grösser ist, als man hätte erwarten sollen; und der Grund hierzu ist darin zu suchen, dass die Formel nicht völlig genügt. Dies ist doch kaum so zu verstehen, dass man erwarten kann, eine einfache, viel bessere Formel zu finden, was aus der Reihe $o-u$ zu sehen ist; es ist eher anzunehmen, dass die verschiedenen Proben von Meerwasser eine verschiedene Zusammensetzung haben, sodass die Ausdehnung beim Erwärmen nicht allein eine Funktion von σ_0 ist. Aus der geringen Grösse des Unterschieds darf man doch schliessen, dass, wenn man auch die gefundene Funktion benutzt, der Fehler, welcher von der verschiedenen Zusammensetzung des Meerwassers herrührt, ohne praktische Bedeutung sein wird.

Setzt man die Werte von σ_0 aus der Tabelle b in die Formel ein, so ergibt sich folgende Reihe für $o-u$:

Wasserprobe	3	1	2	25	$4F_1 a$	$4F_1 b$
$o-u$	1.2	-4.5	-1.3	-0.5	-1.7	-0.8
Wasserprobe	$4F_2 a$	$4F_2 b$	$4F_3 a$	$4F_3 b$	Dr. Forchs Probe	
$o-u$	-0.6	-0.6	0.7	-1.0	2.1	

Man sieht hieraus, dass die Formel auch ganz gut auf die künstlichen Proben von Meerwasser angewendet werden kann. Ein gewisser Gang der Abweichungen scheint jedoch die Annahme zu bestätigen, dass die Zusammensetzung des Meerwassers die Ausdehnung beim Erwärmen beeinflusst, wenn auch sehr wenig. Die Formel darf mit anderen Worten auf jede Wasserprobe aus den offenen Meeren angewendet werden.

Da wir nun einen Ausdruck für die Relation zwischen σ_0 und $\sigma_{24.6}$ gefunden haben, kann man σ_0 für die Werte von $\sigma_{24.6}$ berechnen, die in den Tabellen a und b aufgeführt sind. Wir haben dann zwei Werte von σ_0 , teils den direkt bestimmten, teils den aus $\sigma_{24.6}$ berechneten. Nimmt man die Mittelzahl derselben, so erhält man einen Wert von σ_0 , in welchem alle vorgenommenen Beobachtungen angewandt worden sind, und welcher deshalb als das für die Wasserprobe gültige und charakteristische σ_0 zu betrachten ist. Wegen

der verschiedenen Genauigkeit, womit die Bestimmungen des σ_0 und des $\sigma_{24.6}$ vorgenommen sind, gibt man bei der Bildung der Mittelzahlen dem beobachteten σ_0 das Gewicht 1, während man dem aus $\sigma_{24.6}$ berechneten das Gewicht 0.41 gibt.

Wir erhalten dann als Resultat der Bestimmungen des spezifischen Gewichtes folgende Reihe. Ein Stern * an der Marke der Wasserprobe bezeichnet, dass diese Beobachtung zur ersten Serie gehört. Der Mittelfehler wird zu 0.0006 berechnet.

Wasserprobe	23	22	21	20	19	3*	3
σ_0	32.2920	31.0949	29.6460	29.4400	28.7051	28.4308	28.4353
Wasserprobe	4	2*	2	Schwedische	1*	1	16
σ_0	28.4308	28.1675	28.1776	27.2552	26.9873	26.9905	26.3306
Wasserprobe	11	25*	25	12	10	8	9
σ_0	25.9883	23.2529	24.2574	20.7585	18.6453	15.7855	15.1121
Wasserprobe	7	4 $F_1 a$	4 $F_1 b$	30	28	29	4 $F_2 a$
σ_0	14.6941	15.1215	14.8327	11.7448	8.4689	6.6827	6.5354
Wasserprobe	4 $F_2 b$	33	Dr. Forchs Probe	32	4 $F_3 a$	4 $F_3 b$	
σ_0	6.5442	4.2243	2.5272	2.0932	2.0877	2.0828	

Diese Werte sind bei der Berechnung der Relation zwischen Chlormenge, Salzmenge und spezifischem Gewichte angewandt. Man sieht, dass die in der ersten Serie vorgenommenen Bestimmungen wegen des unvollständigen Zupropfens und daraus folgender Verdampfung niedriger sind als die später erhaltenen.

8. Verdünnungsversuche.

Der grösste Teil der untersuchten Proben ist Meerwasser, wie es in der Natur wirklich vorkommt. Um sich eine Anschauung darüber zu bilden, mit welcher Genauigkeit man erwarten kann, die Relation zwischen Chlormenge, Salzmenge und spezifischem Gewichte zu finden, wurde das spezifische Gewicht einer Reihe von Proben bestimmt, die aus Meerwasser Nr. 4 durch Verdünnung mit destillirtem Wasser in bekanntem Verhältnisse hergestellt wurden.

Zur Herstellung des verdünnten Meerwassers benutzte man einen mit 2 Hähnen versehenen Glasbehälter von ca. 300 ccm., wie Fig. 14 zeigt. Der Behälter wurde sorgfältig

gereinigt und dadurch getrocknet, dass man trockene Luft hindurchsaugte. Nachdem er darauf gewogen worden war, wurde etwas Meerwasser hineingebracht, ganz wie Meerwasser in die Pyknometer hineingebracht wurde. Die Hähne wurden geschlossen; alles Meerwasser ausserhalb der Hähne wurde durch Abtrocknung entfernt und der Behälter aufs neue gewogen. Darauf wurde eine passende Menge destillirten Wassers in den Behälter hineingebracht, alles destillirte Wasser ausserhalb der Hähne wurde entfernt und durch eine neue Wägung die ganze Menge von Flüssigkeit bestimmt. Es wurde nun dafür gesorgt, dass das destillirte Wasser, welches in der Hahnenbohrung steckte, in den Behälter hineinkam und mit dem Meerwasser vollständig gemischt wurde. Aus dem Behälter wurde die Mischung auf die gewöhnliche Weise in die Pyknometer hineingebracht. Dieser Verdünnungsprozess muss mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt werden und fordert eine nicht geringe Anzahl von Manipulationen, weshalb sich bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses Fehler leicht einschleichen können. Die Verdünnung wurde deshalb so vorgenommen, dass je zwei und zwei Wasserproben in fast demselben Verhältnisse gemischt wurden. Die Abwägungen wurden auf einer Wage von Bunge (nicht der bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes benutzten) vorgenommen. Die Gleichgewichtslage wurde durch 7 auf einander folgende Ausschläge bestimmt. Bei jeder Wägung wurde die Gleichgewichtslage ohne Belastung und die Empfindlichkeit mit Belastung bestimmt; die benutzten Gewichte waren durch Vergleichung mit denjenigen, welche bei den Wägungen der Pyknometer benutzt wurden, korrigirt. Ein Tarirbehälter von ungefähr derselben Form und Grösse wie der Mischungsbehälter wurde angewandt, der Auftrieb bestimmt und die Gewichte auf luftleeren Raum reduziert. Nennt man das Gewicht von Meerwasser Nr. 4, das sich in der Mischung befindet, a , das Gewicht des destillirten Wassers A , so wird das Mischungsverhältnis

$$n = \frac{a + A}{a}$$

für 4	$n = 1$	$\sigma_0 = 28.4308$			
- 4 $F_1 a$	$n = 1.87566$	$\sigma_0 = 15.1215$	$\sigma'_0 = 14.8938$	$\sigma_0 - \sigma'_0 = 0.2277$	
- 4 $F_1 b$	$n = 1.91241$	$\sigma_0 = 14.8327$	$\sigma'_0 = 14.6025$		0.2302
- 4 $F_2 a$	$n = 4.30582$	$\sigma_0 = 6.5354$	$\sigma'_0 = 6.3589$		0.1765
- 4 $F_2 b$	$n = 4.30081$	$\sigma_0 = 6.5442$	$\sigma'_0 = 6.3665$		0.1777
- 4 $F_3 a$	$n = 12.9876$	$\sigma_0 = 2.0877$	$\sigma'_0 = 2.0104$		0.0773
- 4 $F_3 b$	$n = 13.0228$	$\sigma_0 = 2.0828$	$\sigma'_0 = 2.0046$		0.0782



Fig. 14.

Die für diese Proben gefundenen spezifischen Gewichte sind in der Tabelle nebst den spezifischen Gewichten der Meerwasserproben im Abschnitt 7 aufgeführt.

Ist die Chlormenge von Meerwasser Nr. 4 Cl und die Salzmenge S , so wird die Chlor- und Salzmenge der Verdünnungsproben $\frac{Cl}{n}$ und $\frac{S}{n}$ sein.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Versuche wird σ_0 aus dem spezifischen Gewichte von Meerwasser 4 mittels des Mischungsverhältnisses bestimmt in der Voraussetzung, dass bei der Verdünnung keine Kontraktion erfolgt. Sind a , v und s zusammengehörige Werte von Gewicht, Rauminhalt und spezifischem Gewichte des Meerwassers Nr. 4 und A , V und S die entsprechenden Werte destillirten Wassers, so hat man $v = \frac{a}{s}$ und $V = \frac{A}{S}$; werden a Teile Meerwasser und A Teile destillirten Wassers gemischt, und wird der Rauminhalt der Mischung $v + V$, so wird das spezifische Gewicht s'

$$s' = \frac{a + A}{\frac{a}{s} + \frac{A}{S}} = \frac{n}{\frac{1}{s} + \frac{1}{S}} = \frac{n}{n \cdot 1.0001324 - 0.0277772}$$

Setzt man $\sigma'_0 = 1000 (s' - 1)$ und gibt man n die Werte der obenstehenden Tabelle, während $s = 1.0284308$ und $S = 1 - 0.0001324$ ist, so hat man

$$\sigma'_0 = 1000 \frac{27.7772 - 0.1324 n}{1000 n - (27.7772 - 0.1324 n)}$$

Aus den Differenzen $\sigma_0 - \sigma'_0$, die je zwei und zwei gleich gross sind, sieht man, dass die Beobachtungen übereinstimmende Resultate gegeben haben. Die Zusammenziehung K , welche entsteht, wenn 1 Kilogramm der Mischung gebildet wird, wird sein

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma'_0}{\left(1 + \frac{\sigma_0}{1000}\right) \left(1 + \frac{\sigma'_0}{1000}\right)}$$

oder annähernd

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma'_0}{1 + \frac{2\sigma_0}{1000}} \text{ Kubikcentimeter}$$

oder mit grober Annäherung

$$K = \sigma_0 - \sigma'_0 \text{ Kubikcentimeter}$$

Hat man 1 gr. des Salzes, welches sich in Meerwasser Nr. 4 findet, und löst man dasselbe in so viel destillirtem Wasser auf, dass die Konzentrationen wie in den Verdünnungsproben werden, so wird die Zusammenziehung $n K$.

9. Luftanalysen.

In einer Anzahl der Wasserproben wurde eine rohe Bestimmung der aufgelösten Luftmenge $O_2 + N_2$ vorgenommen. Zu diesem Zwecke benutzte man einen Apparat, wie ihn Fig. 15 zeigt. *AB* ist eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe in der von Prof. K. PRYTZ verbesserten Form. Unter dem Kochgefäss *C* ist ein gewöhnlicher Glashahn angebracht. Zwischen *C* und dem Verdichtungsbehälter *D* ist ein Schwanzhahn angebracht. Der Apparat wird zu vollständiger Leere ausgepumpt, alsdann wird das Meerwasser durch den untersten Hahn direkt aus dem Pyknometer in *C* hineingebracht. Indem dieser Behälter mittels einer Spirituslampe erwärmt wird, wird die Luft aus dem Wasser gekocht. Die Wasserdämpfe werden grösstenteils in dem mit Eis umgebenen Behälter *D* verdichtet. Die ausgekochte Luft wird von der Pumpe in die Eudiometerröhre *E* hinüberschafft, wo sie gemessen wird, nachdem die Kohlensäure absorbiert ist (in der Figur ist die Eudiometerröhre verhältnissmässig alzu gross gezeichnet). Die Resultate dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. In der zweiten Kolumne ist die Nummer des Pyknometers angeführt, aus welchem die Wasserprobe nach der Bestimmung des spezifischen Gewichtes genommen ist. Man erinnere sich, dass Pyknometer 3 zu den Bestimmungen bei 0° , Pyknometer 4 zu den Bestimmungen bei ca. 25° benutzt wurde.

Wird destillirtes Wasser bei 25° mit Luft gesättigt, so wird es ca. 17.7 ccm. pro Liter enthalten, während Meerwasser von 35 ‰ ca. 14.4 ccm. pro Liter enthalten wird. Es geht aus der Tabelle hervor, dass die Proben trotz des Auspumpens sehr annähernd so viel Luft enthalten haben, als zur Sättigung erforderlich; der Unterschied beträgt nur in einzelnen Fällen 4 ccm.

D. K. D. Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 1.

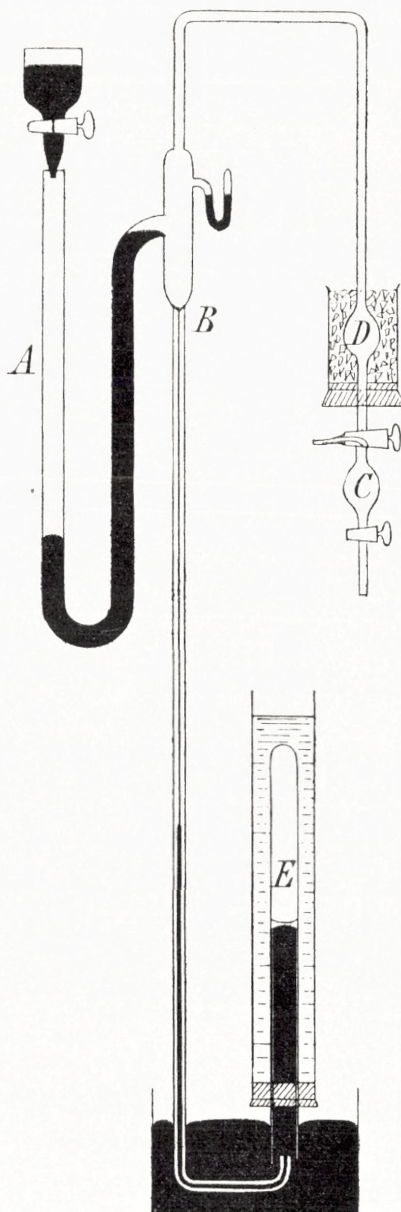


Fig. 15.

Da die Variationen der Luftmenge so klein waren, hielt man es nicht für notwendig, an allen untersuchten Proben Luftanalysen vorzunehmen. Die Luftanalysen wurden von J. N. NIELSEN ausgeführt.

Wasser- probe	Pykno- meter Nr.	ccm. Luft in 1 Lit. Wasser	Wasser- probe	Pykno- meter Nr.	ccm. Luft in 1 Lit. Wasser	Wasser- probe	Pykno- meter Nr.	ccm. Luft in 1 Lit. Wasser
D	3	15.5	D	3	13.9	30	3	11.9
D	4	15.8	D	4	16.2	30	4	11.6
9	3	15.0	10	3	13.5	30	3	12.4
9	4	14.5	9	4	15.5	30	4	12.5
9	3	14.7	1	3	14.7	D	3	13.5
9	4	14.5	1	4	14.6	D	4	13.9
D	3	16.4	1	3	14.6	2	3	14.4
D	4	15.0	1	4	14.5	2	4	14.5
29	3	15.2	D	3	12.2	2	3	14.3
29	4	15.7	D	4	12.2	2	4	14.5
29	3	15.5	25	3	14.9	D	3	13.6
29	4	15.6	25	4	14.9	D	4	13.8
D	3	14.3	25	3	15.0	3	3	14.5
D	4	14.6	25	4	15.1	3	4	14.5
10	3	11.7	D	3	13.9	3	3	14.8
10	4	11.1	D	4	14.3	3	4	14.8
						3	3	14.6

Die Kohlensäurebestimmungen wurden unter Benutzung einer ähnlichen Pumpe wie bei den Luftanalysen ausgeführt; das Kochgefäß und der Kühlapparat hatten die in Fig. 16 gezeichnete Form. Das Gefäß *C* hat die gewöhnliche Kolbenform, fasst ca. 300 ccm. und wird mittels eines Kautschukschlauches mit dem Kühlapparate *D* verbunden. Sein Hals und die unterste Röhre des Kühlbehälters haben einen inneren Durchmesser von 1.3 cm. An dem Kühlbehälter sind zwei Kugeln ausgeblasen, unter denen durchlöcherter Platten aus Platinblech quer im Behälter angebracht sind, um zu verhindern, dass das Wasser beim Sieden in die Pumpe hinüberspritzt. Über dem Kühlbehälter ist ein Schwanzhahn oder doppelt durchbohrter Hahn angebracht. Der Kochbehälter wird in einem Wasserbade angebracht, das mittels einer Bunsenlampe erwärmt wird.

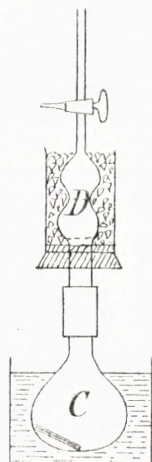


Fig. 16.

Ein Stückchen Klaviersaitendraht, in einer engen Glasröhre verschlossen, wird in den Kochkolben gebracht, welcher durch den doppelt durchbohrten Hahn ausgepumpt wird, so weit es mit einer Wasserluftpumpe und nachheriger Benutzung der Sprengel'schen Pumpe möglich ist. Wenn dies geschehen ist, wird das Meerwasser durch den doppelt durchbohrten Hahn aus einem vor und nach dem Einsaugen zu wägenden Kolben in den Apparat

hineingesaugt. Darauf wird ebenso ca. 1 ccm. konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und das Kochen beginnt, nachdem der doppelt durchbohrte Hahn so gestellt ist, dass er alle Verbindungen schliesst. Das Kochen dauert eine gute halbe Stunde; dann wird es unterbrochen; der doppelt durchbohrte Hahn wird so gestellt, dass er zwischen der Pumpe und dem Kochkolben eine Verbindung herstellt, und das Auspumpen beginnt; wenn dasselbe ungefähr fertig ist, kocht man wieder ein wenig, wodurch das entwickelte Gas vollständig angetrieben wird. Das ausgepumpte Gas wird in gewöhnlicher Weise in der Eudiometer-*röhre* analysirt, indem die Kohlensäure mittels Kalihydrats absorbirt wird.

Ein weiteres Auskochen und Auspumpen als das hier angegebene gab keine Kohlen-*säure*. Ferner ist untersucht worden, dass bei der Wasserstoffentwicklung keine Luft-*arten* gebildet wurden, welche von Kalihydrat absorbirt wurden. Aus mehreren wieder-*holten* Messungen mit derselben Probe wurde der Mittelfehler der einzelnen Messung zu ca. $\frac{1}{2}$ Prozent bestimmt.

Das Auskochen mit diesem Apparate ist besonders intensiv, und ausserdem bietet dasselbe den Vorteil, dass bei einer Analyse nur zwei Raummessungen vorgenommen werden müssen, nämlich vor und nach der Absorption, wodurch die Fehler der Raum-*bestimmungen* möglichst reduziert werden. Es scheint, als ob die Bestimmungen mittels dieses Apparats ein wenig höhere Werte ergeben als mittels des Pettersson'schen Apparats. Die Kohlensäurebestimmungen wurden von Fräulein B. TROLLE ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

Wasserprobe	1	3	7	8	10	11	12	
ccm. $C O_2$ in einem Liter Wasser	44·2	50·2	39·2	40·3	45·5	43·7	39·9	
Wasserprobe	16	19	21	22	23	28	30	33
ccm. $C O_2$ in einem Liter Wasser	49·3	52·2	42·8	55·3	50·7	35·5	38·7	27·2

Aus den Messungen, die Herr Cand. JACOBSEN bisher über die Veränderungen des spezifischen Gewichtes des Meerwassers bei Absorption von atmosphärischer Luft und Kohlensäure vorgenommen hat, scheint hervorzugehen, dass die verschiedenen Mengen dieser Luftarten keinen so grossen Einfluss auf die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gehabt haben, dass die Tabellen davon beträchtlich beeinflusst werden können.

III.

Chlor- und Salzbestimmung.

Von

S. P. L. Sørensen

unter Mitwirkung von

H. Björn-Andersen und A. Wöhlk.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	96.
Die benutzten Atomgewichte	96.
Chlorbestimmung.	
A. Erste Reihe.....	97.
1. Die benutzte titrimetrische Methode	98.
2. Bestimmung der Stärke der benutzten Normal-Flüssigkeiten	105.
3. Die ausgeführten Chlorbestimmungen	110.
B. Zweite Reihe.....	110.
Salzbestimmung.	
A. Die Salzbestimmungsmethode und die daran geknüpften Vorarbeiten	117.
1. Wird alles Brom durch Eindampfung unter Zusatz von Chlorwasser aus dem Meerwasser getrieben?	117.
2. Wie stark muss der Salzrest erhitzt werden, um vollständig entwässert zu werden?.....	120.
3. Die zu den endlichen Versuchen angewandte Salzbestimmungsmethode	128.
B. Anhang	134.

Einleitung.

Die zu den Chlor- und Salzbestimmungen angewandten Methoden wurden von Mag. BJÖRN-ANDERSEN und dem Unterzeichneten geplant und ausgearbeitet; die erste Reihe und die an die Salzbestimmungen geknüpften Chlorbestimmungen führte Mag. BJÖRN-ANDERSEN, die zweite Reihe von Chlorbestimmungen Mag. WÖHLK aus, während ich selbst die Salzbestimmungen und die daran geknüpften Kontrollbestimmungen ausführte. Alle Bestimmungen wurden in der polytechnischen Lehranstalt vollzogen, hauptsächlich im chemischen Laboratorium derselben, dessen Vorstand, Herrn Professor Dr. S. M. JÖRGENSEN, ich meinen herzlichsten Dank abstatte für das Wohlwollen, mit welchem der Platz und das Material des Laboratoriums während der Versuche zu meiner Verfügung gestellt wurden.

S. P. L. Sørensen.

Die benutzten Atomgewichte:

<i>O</i> :	16,000
<i>Cl</i> :	35,453
<i>Br</i> :	79,963
<i>S</i> :	32,063
<i>H</i> :	1,003
<i>Na</i> :	23,058
<i>K</i> :	39,136
<i>Mg</i> :	24,376
<i>Ag</i> :	107,938

Chlorbestimmung.

A. Erste Reihe.

Im allgemeinen wird die Chlormenge im Meerwasser entweder auf die titrimetrische oder auf die gewichtsanalytische Weise bestimmt. Bei der ersteren Methode wird die zur Fällung der ganzen Halogenmenge in einem gewissen Quantum Meerwasser nötige Gewichtsmenge Silbernitrat bestimmt, und der daraus berechnete Chlorgehalt ist einfach die dem verbrauchten Silbernitrat äquivalente Chlormenge. Bei der gewichtsanalytischen Methode wird die ganze Halogenmenge des Meerwassers ebenfalls als Silbersalze gefällt, dieselben werden aber nach Abfiltrirung, nötigem Auswaschen und Trocknen gewogen. Die gewogenen Niederschläge bestehen freilich hauptsächlich aus Silberchlorid, enthalten jedoch erkennbare Mengen Silberbromid und Spuren von Silberjodid. Bei der Berechnung der Chlormenge wird man doch gewöhnlich keine Rücksicht darauf nehmen; man berechnet den Chlorgehalt in der Voraussetzung, dass die Niederschläge reines Silberchlorid sind. Natürlich erhält man durch diese Berechnung einen Wert der Chlormenge, der sich von dem durch die titrimetrische Methode erhaltenen unterscheidet; der Unterschied wird für Meerwasser mit einem Bromgehalt von $\frac{1}{300}$ der Chlormenge ungefähr $\frac{1}{2000}$ der ganzen Chlormenge sein (s. p. 104). Nur wenn die Silbersalze vor der Wägung in einem Chlorstrom erhitzt und dadurch in reines Silberchlorid umgewandelt werden, wird der durch die Gewichtsanalyse gefundene Chlorgehalt dem durch die Titrirung ermittelten entsprechen.

Die gefundene Chlormenge wird indessen bei keiner der hier erwähnten Methoden das wirkliche Gewicht aller im Meerwasser befindlichen Halogene angeben; um dieses zu finden wird es nötig sein nicht nur die mit der gesammten Halogenmenge äquivalente Silbermenge, sondern auch — abgesehen von der geringen Jodmenge — das Verhältniss zwischen der Chlor- und der Brommenge zu bestimmen. Da indessen die wirkliche Halogenmenge kein wesentlich grösseres Interesse als einer der durch die oben erwähnten Methoden gefundenen Werte darbietet, und da ihre Bestimmung mehr Opera-

tionen fordert und deshalb auch mehr Fehlerquellen veranlasst als die einfachen oben erwähnten Methoden, ist eine derselben als «Chlorbestimmungsmethode» gewählt worden. Bei der Wahl zwischen der titrimetrischen und der gewichtsanalytischen Methode wird man im voraus geneigt sein, der letzteren die grössere Genauigkeit beizumessen, und dies ist sicher auch richtig, wenn von Bestimmungen, in gewöhnlicher titrimetrischer oder gewichtsanalytischer Weise ausgeführt, die Rede ist. Durch das im folgenden zu beschreibende gewichttitrimetrische Verfahren wird indessen eine so grosse Genauigkeit erzielt, dass diese Methode vorgezogen wurde, weil die Ausführung derselben leichter als die einer Gewichtsanalyse fällt. Unter Chlormenge versteht man deshalb das Gewicht einer mit der in 1 Kilo Meerwasser befindlichen, gesammten Halogenmenge äquivalenten Chlormenge.

1. Die benutzte titrimetrische Methode.

Die gewichttitrimetrischen Chlorbestimmungen wurden in ihren Hauptzügen folgendermassen ausgeführt. Eine genau abgewogene Menge Meerwasser wurde mit reiner, chlorfreier Salpetersäure gesäuert und darauf im Dunkeln unter sorgfältigem Umrühren durch eine genau abgewogene Menge ca. $\frac{1}{2}$ normaler Silbernitratlösung¹⁾ gefällt. Da die im Meerwasser befindliche Chlormenge annähernd bekannt war, konnte es leicht so eingerichtet werden, dass ausser der zur Halogenfällung nötigen Menge nur einige Gramm Silbernitratlösung im Überschuss zugesetzt wurden. Nach Stehen bis zum nächsten Tag wurde das gefällte Silberchlorid, stets in einem dunklen Raum, abfiltrirt und ausgewaschen, und das überschüssige Silbernitrat, nach nötiger Eindampfung des Filtrats und des Waschwassers, durch eine passende Titrirung mit ca. $\frac{1}{20}$ normalen Lösungen von Ammoniumrhodanid und Silbernitrat und mit Ammoniumferridsulfat als Indicator bestimmt. Die Einzelheiten der Methode gehen aus der folgenden, eingehenden Beschreibung hervor.

Bei Meerwasserproben, deren Salzgehalt geringer als 15 ‰ war, wurden zur Chlorbestimmung 500—900 Gramm angewandt, und die Wägung fand einfach in einem mit einem Kork verschlossenen und vorher gewogenen Glaskolben statt, indem ein Kolben gleicher Form und Grösse als Tara benutzt wurde; der Abwägungsfehler belief sich kaum auf mehr als 5 Milligramm. Aus allen Meerwasserproben, deren Salzgehalt grösser war als 15 ‰, wurden zur Chlorbestimmung nur 150—160 Gramm benutzt, und die Wägung derselben wie auch der zur Fällung benutzten ca. $\frac{1}{2}$ normalen Silbernitratlösung wurde in Büretten von derselben Form und Grösse, als ich bei früheren, titrimetrischen Untersu-

¹⁾ Betreffs der Bestimmung der Stärke dieser Lösung sowie auch der Stärke der übrigen zur Titrirung benutzten Lösungen wird auf den nächsten Abschnitt verwiesen.

chungen gebraucht habe, ausgeführt¹⁾. Die Büretten, die oben mit einem geschliffenen Glasstöpsel und unten mit einem Glashahn, dessen Ausflussspitze mit einem geschliffenen Glashütchen versehen war, verschlossen waren, hielten ca. 160 cc., indem eine kugelförmige Erweiterung oben 100 cc. fasste, während der untere in Kubikcentimeter eingeteilte Teil der Bürette ca. 60 cc. (s. beigefügte Figur) aufnehmen konnte. Bei der Wägung wurde erst die Bürette mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt; darauf wurde sie sorgfältig abgetrocknet und mit einer leeren Bürette gleicher Form und Grösse als Tara auf die Wage gestellt; endlich wurde durch Auflegen von Gewichten Gleichgewicht hergestellt, aber die endgültige Wägung wurde erst nach einer Stunde vorgenommen. Es fand ein doppeltes Wägen statt, aber zwischen der ersten und der zweiten Wägung lag nur $\frac{1}{2}$ Stunde; selbstverständlich wurden bei jeder Wägung Temperatur und Druck notirt. Als das doppelte Wägen ausgeführt war, wurde die gewünschte Flüssigkeitsmenge abgezogen, und darauf fand ein neues doppeltes Wägen der Bürette mit der übrig gebliebenen Flüssigkeit auf dieselbe Weise wie das erste Mal statt. Zu weiterer Auskunft will ich die bei einem Wägen notirten Werte anführen.

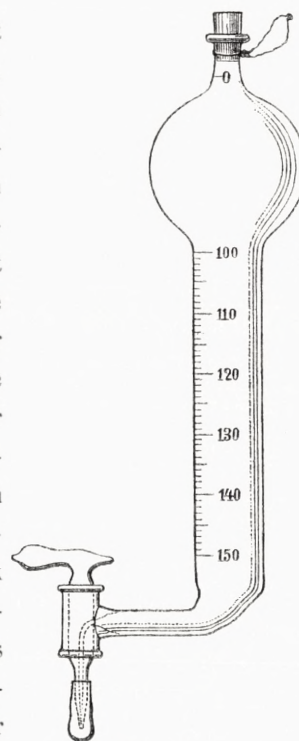


Fig. 17.

Bürette + Meerwasser = Tara-Bürette + 154,9767 ²⁾	
Tara-Bürette + 154,9659 = Bürette + Meerwasser	
Mittel	154,9713
Korrektion für die Gewichtstücke.....	+ 0,0005
	154,9718 Gr.
Nach dem Abfüllen	
Bürette + Rest des Meerwassers = Tara-Bürette + 0,2549	
Tara-Bürette + 0,2493 = Bürette + Rest des Meerwassers	
Mittel	0,2521
Korrektion für die Gewichtstücke.....	0,0000
	0,2521 —
Gewicht der abgewogenen Flüssigkeit in der Luft	154,7197 Gr.

¹⁾ S. P. L. Sørensen: Om Anvendelsen af normalt Natriumoxalat i Titreranalysen, Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1900 p. 192.

²⁾ Bei der Bestimmung dieser wie aller ähnlichen Werte ist die gewöhnliche Methode durch genaue Wägungen benutzt worden, indem man bei wiederholter Beobachtung durch eine Lupe dreier auf einander folgenden Schwingungen der Wagenzunge die Gleichgewichtslage teils durch aufgestellte

154,7197 Gr.

(Temperatur 20° C., Feuchtigkeit 52 %, Barometerstand 756 $\frac{m}{m}$, Spezifisches Gewicht der Luft unter diesen Verhältnissen: 0,001193, Spezifisches Gewicht der Flüssigkeit: 1,026)

Die Korrektion für den Auftrieb war deshalb 0,1578 —
 Das absolute Gewicht der abgewogenen Flüssigkeitsmenge... 154,8775 Gr.

Nach der Wägung befanden sich die beiden Flüssigkeiten, das Meerwasser und die Silbernitratlösung, jede in einer konischen Flasche, und die Fällung wurde dann folgendermassen ausgeführt. Durch Zusatz von ein wenig reiner, chlorfreier Salpetersäure wurde das Meerwasser schwach gesäuert, und darauf wurde die Silbernitratlösung, in einem durch rotes Licht schwach beleuchteten Zimmer, in einem dünnen Strahl ins Meerwasser gegossen, welches während und nach der Fällung stark geschüttelt wurde. Der Kolben mit der Silbernitratlösung wurde wiederholt mit Wasser nachgespült. Nachdem die Flüssigkeit bis zum nächsten Tag in einem völlig dunklen Raume (einem mit schwarzem Samt bezogenen Kasten, der sich in dem Zimmer befand, wo die Fällung ausgeführt worden war) gestanden hatte, wurde sie bei schwachem rotem Licht filtrirt. Das abfiltrirte Silberchlorid und die benutzten Gefässe wurden mit reinem Wasser oder, wenn die Waschflüssigkeit dadurch trübe durchlief, was oft geschah, wenn die Niederschläge rein gewaschen waren, mit ein wenig salpetersaurem Wasser ausgewaschen. Das Waschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Ammoniumchlorid keine grössere Trübung gab als Waschwasser, das auf dieselbe Weise aus reinem Silberchlorid hergestellt war. Das Filtrat und das Waschwasser wurde im Wasserbad bis zu einem Rauminhalt von 25—50 cc. eingedampft, wobei sich immer Silberchlorid¹⁾ ausschied; in der trüben Flüssigkeit wurde die Silbernitratmenge folgendermassen bestimmt.

Die vorliegende, wegen Silberchlorides trübe Flüssigkeit wurde aus der Schale in

Gewichte 154,97 teils durch aufgestellte Gewichte 154,98 bestimmt hat. Der Wägefehler beim Wägen einer Bürette konnte, wie aus einer Reihe Kontrollbestimmungen hervorging, 2 Milligr. betragen, der gewöhnliche Wägefehler war aber viel geringer; wenn die vierte Dezimale trotz der Möglichkeit eines Wägefehlers von 2 Milligr. mitgenommen ist, geschieht es ausschliesslich um des Rechnens willen.

¹⁾ Man könnte befürchten, dass bei dieser Eindampfung einer mit Silberchlorid gesättigten, salpetersauren Lösung kleine Mengen Salzsäure als Chlor oder Nitrosylchlorid weggehen konnten. Aus den Kontrollversuchen durch Eindampfung (zu einem kleinen Rauminhalt) schwacher Salpetersäure, welcher eine abgewogene Menge titrirter ca. $\frac{1}{20}$ normaler Silbernitratlösung und entweder ein wenig reines Silberchlorid oder eine grössere Menge gesättigter Silberchloridlösung zugesetzt wurden, und Titrirung der darnach anwesenden Silbernitratmenge ging hervor, dass dies nicht der Fall war. Man fand dagegen ein etwas geringeres Quantum Silbernitrat nach als vor der Eindampfung, was sicherlich von der Einwirkung des Lichtes auf Silberchlorid während der Eindampfung herrührte. Der dadurch entstandene Fehler ist äusserst gering und kann durch Eindampfung ohne Zutritt des Lichtes vermieden werden.

einen Kolben gebracht, worauf, der bekannten Vorschrift Volhards gemäss, Ammoniumferridsulfat und reine, ausgekochte, verdünnte Salpetersäure zugesetzt wurden, bis die Farbe des Ferridsalzes kaum sichtbar war. Darauf wurde eine ca. $\frac{1}{20}$ normale Ammoniumrhodanidlösung bis zu deutlicher, roter Farbe zugesetzt und endlich ca. $\frac{1}{20}$ normale Silbernitratlösung, bis die rote Farbe ganz verschwunden und ferner 2—5 Tropfen dieser schwachen Silbernitratlösung überschüssig war. Hierdurch wird erreicht, dass alles, was durch Silbernitrat in der eingedampften Lösung und in der Ammoniumrhodanidlösung gefällt werden kann, gefällt wird, so dass es nach darauf folgender Filtrirung keine Stoffe in der Lösung giebt, die, wie z. B. Chloride oder Cyanide, die Schlusstitrirung¹⁾ unsicher machen können.

Nachdem die Flüssigkeit sorgfältig umgeschüttelt war und kurze Zeit im Dunkeln gestanden hatte, fand die Filtrirung statt, und der Niederschlag wurde einigemal mit reinem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde dem Filtrat, dessen Rauminhalt 100 cc. nicht übersteigen durfte, eine ca. $\frac{1}{20}$ normale Ammoniumrhodanidlösung tropfenweise zugesetzt, bis eine bleibende, schwache rote Farbe entstand, welche nach Zusatz eines Tropfens ca. $\frac{1}{20}$ normaler Silbernitratlösung verschwand. Selbstverständlich konnte der Uebergangspunkt Sicherheits halber wiederholt bestimmt werden, und das thatsächliche Vorliegen eines Uebergangspunktes wurde nach dem letzten Zusatz von Silbernitrat entschieden (weil nämlich zu farbloser Flüssigkeit titrirt wurde) nach Filtriren der trüben Flüssigkeit, nachdem dieselbe gut geschüttelt und einige Minuten hingestellt war. Darauf wurde das Filtrat in zwei gleiche Teile geteilt, und ein Tropfen Silbernitratlösung wurde dem einen Teil, der

¹⁾ Wenn man oft darüber klagt, dass der Uebergangspunkt einer Silbertitrirung nach der Methode Volhards schwer festzustellen ist, und besonders dass die rote Farbe sich nicht hält, so ist dies, wenn die Titrirung in gewöhnlicher Weise ausgeführt wird, berechtigt. Selbst das reinste, käufliche Ammoniumrhodanid und wahrscheinlich in noch höherem Grad das Kaliumrhodanid enthalten Chloride und wahrscheinlich Cyanide; es ist auch weder BJÖRN-ANDERSEN noch mir gelungen ganz reines Ammoniumrhodanid herzustellen. Ich will nicht weiter auf die Einzelheiten dieser Versuche eingehen, sondern nur anführen, dass, wie BJÖRN-ANDERSEN gefunden hat, ein Gemisch von Silberrhodanid und Silberchlorid schneller und intensiver im Lichte gefärbt wird, je mehr Silberchlorid es enthält, und ausserdem, dass Silberrhodanid früher als Silberchlorid gefällt wird. Ein Ammoniumchloridgehalt in Ammoniumrhodanid kann deshalb leicht durch fraktionirte Fällung der Lösung durch Silbernitrat nachgewiesen werden; das letzt gefällte Silbersalz wird dann, wenn das Ammoniumrhodanid Chlorid enthalten hat, schneller und intensiver im Lichte gefärbt werden als das erst gefällte. Es ergibt sich auch daraus leicht, dass ein Ammoniumchloridgehalt im Ammoniumrhodanid die Titrirung stören wird; denn wenn man sich denkt, dass man den Punkt erreicht hat, wo alles Silber als mit ein wenig Chlorid gemischtes Rhodanid gefällt ist, während ein geringer Ueberschuss von Ammoniumrhodanid mit Ammoniumferridsulfat die rote Farbe giebt, wird die Farbe durch Schütteln sehr schnell verschwinden, indem Silberchlorid und Ammoniumferridrhodanid Silberrhodanid und lösliche, farblose Chloride geben, und ein wiederholter Zusatz von Ammoniumrhodanid wird erst dann eine bleibende rote Farbe hervorrufen, wenn alles Silberchlorid in Ammoniumchlorid umgebildet ist.

dadurch nicht Farbe wechseln durfte, ein Tropfen Ammoniumrhodanid dem andern Teil zugesetzt, der dadurch rot gefärbt bleiben sollte (die Farbe sollte sich wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde halten, gewöhnlich hielt sie sich selbst beim Stehen bis zum nächsten Tag). Zeigte es sich, dass dieser Schlussversuch nicht wunschgemäss verlief, konnte die ganze Flüssigkeitsmenge wieder gemischt werden, damit der Uebergangspunkt wieder bestimmt werden konnte, aber nach der Ausführung der vorläufigen Titirungen zeigte es sich nur in einem einzigen Fall nötig. Die zur Schlusstitrirung benutzten ca. $\frac{1}{20}$ normalen Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösungen fanden sich in den Wägebüretten, die nach wie vor dem Versuche mit 5 Milligramm Genauigkeit und ohne Rücksichtnahme auf die Temperatur und den Druck während der Wägung gewogen wurden.

Zu weiterer Auskunft werde ich die Werte einer einzelnen Titrirung anführen, indem ich, betreffs der Stärke der angewandten Normal-Flüssigkeiten, auf den nächsten Abschnitt verweise.

Absolutes Gewicht der abgewogenen Menge Meerwasser	125,7731 Gr.
Absolutes Gewicht der abgewogenen Menge ca. $\frac{1}{2}$ normaler Silbernitrat- lösung	132,9314 Gr.
Gewicht der bei der Schlusstitrirung verbrauchten ca. $\frac{1}{20}$ normalen Ammoniumrhodanidlösung	16,095 Gr.
Gewicht der bei der Schlusstitrirung verbrauchten ca. $\frac{1}{20}$ normalen Silbernitratlösung 0,623 Gr., entsprechend einer Gewichtsmenge Ammoniumrhodanidlösung	0,675 —
	Differenz... 15,420 Gr.
15,420 Gr. Ammoniumrhodanidlösung, bei gewöhnlichem Druck und ge- wöhnlicher Temperatur gewogen, entspricht einer Gewichtsmenge ca. $\frac{1}{2}$ normaler Silbernitratlösung, im Vacuum gewogen,	1,5204 —
	Differenz... 131,4110 Gr.

131,4110 Gr. Silbernitratlösung (im Vacuum gewogen) entsprechen 2,437464 Gr. Chlor (im Vacuum gewogen), zufolge dessen 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) 19,37985 Gr. Chlor (im Vacuum gewogen) enthält.

Die in dieser Weise ausgeführten Titirungen stimmten mit einander gut überein, und die Abweichungen zweier Bestimmungen derselben Meerwasserprobe beliefen sich, wenn der Chlorgehalt nur einigermaßen reichlich war, auf nicht 1: 10000 der ganzen Chlormenge.

Dass die hierdurch gewonnenen Ergebnisse nicht nur mit einander gut übereinstimmten, sondern auch den wirklichen, wie oben (p. 98) definirten Chlorgehalt angaben, ging aus einigen gewichtsanalytischen Kontroll-Chlorbestimmungen der Meerwasserprobe, deren titrimetrische Analyse oben wiedergegeben ist, hervor. Diese gewichtsanalytischen Chlorbestimmungen wurden von Mag. BJÖRN-ANDERSEN mit grosser Sorgfalt und im wesent-

lichen dem von Stas¹⁾ empfohlenen Verfahren gemäss ausgeführt. Die vorliegende, chloridhaltige Flüssigkeit wurde mit Wasser so stark verdünnt, dass das Gewicht des dem Chlor entsprechenden Silberchlorids nur ca. $\frac{1}{100}$ des gesammten Gewichts der Flüssigkeit betrug; darauf wurde mit Salpetersäure gesäuert und durch einen ganz kleinen Ueberschuss von Silbernitratlösung gefällt. Der Zusatz von Silbernitratlösung fand nur allmählich und unter sorgfältigem Umschütteln statt, und die Fällung ging bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Zutritt des weissen Lichtes vor sich. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde die Mutterlauge abgegossen, und das übrig gebliebene Silberchlorid wurde durch ein 15-mal wiederholtes Dekantiren mit einer wasserhaltigen Silbernitratlösung rein gewaschen, welche in 1 Gr. Lösung 0,00006 Gr. Silbernitrat enthielt; danach wurde filtrirt. Als Filtrirapparat wurde ein GOOCHS Porzellantiegel benutzt, dessen durchlöcherter Boden von einer Schicht sehr sorgfältig gereinigtem Asbest gedeckt war. Vor der Filtrirung war der Tiegel mit dem Asbest mit Wasser gut ausgewaschen um lose-sitzende Asbestteile wegzuführen, darauf in ein Filterwägegglas mit geschliffenem Deckel gebracht, bei ca. 200° C. getrocknet und endlich sorgfältig gewogen (Doppelwägen, ein Filterwägegglas mit einem gleichen, asbestbekleideten Tiegel als Tara u. s. w.). Bei der Filtrirung wurde das Filter erst mit der ganz schwachen Silbernitratlösung angefeuchtet, darauf wurde ungefähr $\frac{1}{10}$ der gesammten Silberchloridmenge auf das Filter gebracht, und nachdem sich diese durch Saugen auf dem Asbest festgesetzt hatte, wirkte das Filter ausgezeichnet. Die Mutterlauge wurde zuerst filtrirt, darauf die verschiedenen abgegossenen Waschflüssigkeiten, die in 3 Bechergläsern gesammelt waren, endlich wurde der Rest des Silberchlorids auf das Filter gebracht, und die benutzten Gefässe wie auch der Niederschlag auf dem Filter wurden mit der ganz schwachen Silbernitratlösung gewaschen. Als die letzte Waschflüssigkeit aus den Niederschlägen gesogen war, wurde der Tiegel mit dem noch feuchten Niederschlage wieder ins Filterwägegglas gestellt, und es wurde erstens augenblicklich, zweitens nach Trocknen bei ca. 200° C. gewogen. Die letzte Wägung wurde wie die Wägung vor der Filtrirung ausgeführt und gab das Gewicht trockenen Silberchlorids + einer geringen Menge Silbernitrat, die erste Wägung wurde dagegen nur mit 1 Centigramm Genauigkeit vorgenommen und beabsichtigte die Menge der anhaftenden, schwachen Silbernitratlösung zu bestimmen, woraus die Korrektion für das im getrockneten Silberchlorid befindliche Silbernitrat berechnet werden konnte (Korrektion α). Noch eine kleine Operation musste nach der Vorschrift von Stas vorgenommen werden um ein ganz genaues Resultat zu erhalten; die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit wurden durch ein ganz kleines Filter mit geringer Aschenmenge filtrirt um möglich losgerissene Asbestfibern zurückzuhalten, und auf demselbem Filter wurde die geringe Menge Silberchlorid, die man

¹⁾ Jean-Servais Stas: Oeuvres complètes (1894). t. I. pag. 816.

Tabelle I. Gewichtsanalytische Chlorbestimmungen ¹⁾.

	Analyse Nr. 1	Analyse Nr. 2
Gewicht im Vacuum der abgewogenen Menge Meerwasser	149·2001 Gr.	151·4881 Gr.
Gewicht feuchten Silberchlorids (A).....	21·68 —	21·19 —
Gewicht trockenen Silberchlorids (+ einer kleinen Menge Silbernitrat)	11·69735 —	11·87816 —
bei Temperatur und Druck in C° und mm. (a)	17·5° C., 761·5 mm.	17·5° C., 754 mm.
Gewicht anhaftender schwacher Silbernitratlösung (A—a)	9·98 Gr.	9·31 Gr.
Die in dieser Lösung befindliche Menge Silbernitrat (Korrektion a)	0·00060 —	0·00056 —
Rest von Silberchlorid + mitgerissenem Asbest (Korrektion β) ...	0·00144 —	0·00087 —
$a \div a + \beta$	11·69819 —	11·87847 —
Korrektion für den Auftrieb	0·00089 —	0·00090 —
Die abgewogene Menge Meerwasser giebt also eine im Vacuum gewogene, für Brom nicht korrigirte Silberchloridmenge.....	11·69908 —	11·87937 —
1 Kilo Meerwasser giebt eine im Vacuum gewogene, für Brom nicht korrigirte Silberchloridmenge	78·41202 —	78·41784 —
Korrektion für den Bromgehalt	0·03618 —	0·03618 —
1 Kilo Meerwasser giebt eine im Vacuum gewogene, für Brom korrigirte Silberchloridmenge	78·37584 —	78·38166 —
Die entsprechende Chlormenge	19·37819 —	19·37963 —

¹⁾ Infolge der Untersuchungen E. BERGLUNDS (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 18 p. 2888, 1885) kann die Brommenge in allem Wasser der Nordsee und des Atlantischen Meeres 0·33—0·34 % der Chlormenge gleich gesetzt werden; der Bromgehalt in 1 Kilo des hier erwähnten Meerwassers ist dann ca. 65 Milligr. Die mit 65 Milligr. Brom äquivalente Chlormenge ist 28·82 Milligr., demgemäss ist die Korrektion 36·18 Milligr. Wird der Chlorgehalt aus der gefundenen Silberchloridmenge ohne Rücksichtnahme auf den darin befindlichen Silberbromidgehalt berechnet, erhält man in Analyse Nr. 1 einen Chlorgehalt von 19·38714 Gr. Chlor und in Nr. 2 einen von 19·38858 Gr. Chlor; der Unterschied zwischen dieser Chlormenge und der korrigirten beträgt also nahezu $\frac{1}{2000}$ der ganzen Chlormenge.

durch Auswaschen der benutzten Gefässe mit schwachem Ammoniakwasser und darauf folgende schwache Uebersättigung der Lösung mit Salpetersäure erhielt, gesammelt; das Filter wurde erst mit der schwachen Silbernitratlösung und endlich mit reinem Wasser gewaschen; durch Verbrennen des Filters und folgendes Glühen in einem Chlorstrom in gewöhnlicher Weise wurde das Gewicht des Asbestes + Silberchlorids (Korrektion β) bestimmt. Der Anschaulichkeit halber sind hier die wichtigsten Werte dieser zwei gewichtsanalytischen Bestimmungen in tabellarischer Form angeführt (Tabelle I).

Eine Zusammenstellung der Resultate erweist sogleich das gute Uebereinstimmen der auf den beiden verschiedenen Wegen gefundenen Werte der Chlormenge in der hier erwähnten Meerwasserprobe:

Durch Titrirung gefunden: . .	19,3798	Gr. Chlor	(pag. 102)
— Gewichtsanalyse Nr. 1:	19,3782	— —	(pag. 104)
— — Nr. 2:	19,3796	— —	(pag. 104)

2. Bestimmung der Stärke der benutzen Normal-Flüssigkeiten.

Aus dem vorigen Abschnitt ergibt sich, dass zur Titrirung

- a) eine ca. $\frac{1}{20}$ normale Silbernitratlösung (schwache Silbernitratlösung),
- b) eine ca. $\frac{1}{20}$ normale Ammoniumrhodanidlösung, und
- c) eine ca. $\frac{1}{2}$ normale Silbernitratlösung (starke Silbernitratlösung) angewandt wurden.

Die Lösungen wurden durch Lösung der reinsten Handelswaren in destillirtem Wasser hergestellt; doch wurde das Silbernitrat erst in schwacher Salpetersäure gelöst, worauf die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde, um möglich anwesendes Silbernitrit zu zersetzen. Die Lösungen wurden im Dunkeln in Standflaschen mit gut schliessendem Glasstöpsel aufbewahrt, welcher Sicherheits halber mit einem umgekehrten Becherglas bedeckt war, dessen mit Vaseline eingeschmierter Rand auf dem oberen Teil der Flasche luftdicht ruhte. Die Wägung der Normal-Flüssigkeiten fand, wie im vorigen Abschnitt erwähnt (pag. 99), in Wägebüretten statt.

a) Die ca. $\frac{1}{20}$ normale Silbernitratlösung wurde auf die Ammoniumrhodanidlösung durch eine Titrirung eingestellt, die in derselben Weise wie die Schlusstitrirung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Chlorbestimmungsmethode ausgeführt wurde. Alle Bürettenwägungen wurden mit einer Genauigkeit von 5 Milligramm vorgenommen, und während der Wägungen wurde keine Rücksicht auf Druck und Temperatur genommen. Das Resultat geht aus der folgenden Tabelle II hervor.

b) Nach demselben Princip wie oben wurde die Ammoniumrhodanidlösung auf die starke Silbernitratlösung eingestellt. Die Wägungen derselben wurden so genau als möglich vorgenommen, und die Korrektion für den Auftrieb wurde eingeführt; die Wägungen der Ammoniumrhodanidlösung und der schwachen Silbernitratlösung fanden mit 5 Milligramm Genauigkeit und ohne Rücksichtnahme auf Temperatur und Druck während der Wägungen statt. Das Ergebniss geht aus der folgenden Tabelle III hervor.

c) Die ca. $\frac{1}{2}$ -normale Silbernitratlösung wurde mit reinem Kaliumchlorid als Ur-titersubstanz eingestellt.

Dieses Kaliumchlorid wurde folgendermassen hergestellt: 1 Kilo reines Handels-

Tabelle II. Einstellung der ca. $\frac{1}{20}$ normalen Silbernitratlösung auf die Ammoniumrhodanidlösung.

Nummer der Versuche	Abgewogene Menge ca. $\frac{1}{20}$ normaler Silbernitratlösung in Gr.	Abgewogene Menge Ammoniumrhodanidlösung in Gr.	1 Gr. schwache Silbernitratlösung entspricht der Ammoniumrhodanidlösung in Gr.	
Ammoniumrhodanidlösung Nr. 1.				
1	97·800	105·925	1·0831	} Mittel 1·0836
2	97·021	105·105	1·0833	
3	94·618	102·610	1·0845	
Ammoniumrhodanidlösung Nr. 2.				
4	101·282	114·000	1·1256	

Tabelle III. Einstellung der Ammoniumrhodanidlösung auf die starke ca. $\frac{1}{2}$ -normale Silbernitratlösung.

Nummer der Versuche	Absolutes Gewicht der abgewogenen Menge starker Silbernitratlösung in Gr.	Abgewogene Menge schwacher Silbernitratlösung in Gr. (a)	Abgewogene Menge Ammoniumrhodanidlösung in Gr. (b)	Die der verbrauchten schwachen Silbernitratlösung (a) entsprechende Ammoniumrhodanidlösung in Gr. (c)	Differenz (b—c)	1 Gr. Ammoniumrhodanidlösung, bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck gewogen, entspricht einer Gewichtsmenge starker Silbernitratlösung, im Vacuum gewogen, in Gr.	
Ammoniumrhodanidlösung Nr. 1.							
1	10·9875	0·410	111·924	0·444	111·480	0·09856	} Mittel 0·09860
2	10·8144	0·523	110·196	0·567	109·629	0·09865	
3	13·8344	0·309	140·645	0·335	140·310	0·09860	
Ammoniumrhodanidlösung Nr. 2.							
4	11·2692	0·282	118·894	0·317	118·577	0·09504	} Mittel 0·09497
5	10·9108	0·270	115·123	0·304	114·819	0·09502	
6	11·0415	0·689	117·124	0·776	116·348	0·09490	

Aus Tabel II, Versuch Nr. 4, kann man ferner $\frac{1,0836 \times 0,09860}{1,1256} = 0,09492$ erhalten.

Kaliumchlorat wurde im ganzen neunmal aus heissem destillirtem Wasser umkrystallisirt. Bei der ersten Umkrystallisation wurde durch ein kleines Filter mit geringer Aschenmenge heiss filtrirt, später wurde kein Filtrirpapier gebraucht, sondern die Mutterlauge wurde durch Abtröpfeln und Abpressung auf einem Porzellantrichter mit durchlöcherter Zwischenboden aber ohne Papierfiltrirscheibe von den Krystallen so scharf als möglich getrennt. Die zwei ersten Umkrystallisationen gingen in Porzellanschalen vor sich, später wurden ausschliesslich Platinschalen gebraucht. Bei der siebenten und der achten Umkrystallisation wurde destillirtes Wasser benutzt, dem eine kleine Menge ganz reines Kaliumhydroxyd, aus etwas blankem, metallischem Kalium und reinem Wasser mit nachfolgendem Eindampfen und Glühen in einem silbernen Tiegel hergestellt, zugesetzt war. Dadurch war beabsichtigt das Kaliumchlorat von der letzten Spur von Natrium- und Kaliumsilikat zu befreien¹⁾. Nach der achten Umkrystallisation wurde zuerst mit gewöhnlichem, destillirtem Wasser und darauf mit Wasser, das mit besonderer Sorgfalt auf folgende Weise destillirt war, gewaschen. Gewöhnliches destillirtes Wasser wurde nach Zusatz von etwas reinem Natriumhydroxyd und Kaliumpermanganat in einer Platinretorte destillirt, und die Dämpfe in einer Kühlröhre aus Platin verdichtet, wie auch die Vorlage natürlicherweise aus einer Platinflasche bestand; das so destillirte Wasser wurde mit Schwefelsäure schwach gesäuert und dann wieder in einem ähnlichem Apparate destillirt. Die neunte Umkrystallisation wurde aus destillirtem, in dieser Weise hergestelltem Wasser vorgenommen, und bei den folgenden Operationen wurden ebenfalls nur in dieser Weise gereinigtes Wasser, wie auch ausschliesslich Platinapparate benutzt. Nach der letzten Umkrystallisation wurden die Krystalle durch mehrmaliges Dekantiren mit Wasser in einem grossen Platintiegel gewaschen und darauf im Tiegel getrocknet, indem ein Strom trockener, reiner und staubloser Luft anhaltend durch den Tiegeldeckel geleitet wurde. Die getrocknete Salzmasse wurde in Platintiegeln in kleinen Portionen erhitzt und das entstandene Kaliumchlorid $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde geschmolzen gehalten²⁾; das Erhitzen wurde hier wie bei allen früheren und folgenden Operationen mit Hülfe einer Barthels Spiritusgebläselampe vorgenommen, um den im Gase befindlichen Schwefel zu vermeiden. Das gewonnene Kaliumchlorid wurde in Wasser gelöst, und die Lösung durch ein kleines, vorher mit Wasser gut ausgewaschenes Filter von geringer Aschenmenge filtrirt, worauf die Lösung zur Krystallisation eingedampft wurde. Die Mutterlauge wurde durch Dekantiren entfernt, die Krystalle wurden einmal durch Dekantiren mit kaltem Wasser gewaschen und unter Zutritt reiner, staubloser Luft getrocknet.

¹⁾ Jean-Servais Stas: Oeuvres complètes (1894) t III p. 459.

²⁾ Bei kürzerem Erwärmen scheint das Kaliumchlorat freilich vollständig zersetzt zu werden, es entstehen aber bei der Zersetzung kleine Mengen Kaliumplatinchlorid, das erst nach längerem Erwärmen gespalten wird; einmal, wo eine grössere Menge Kaliumchlorat auf einmal zersetzt wurde, wurde der Platintiegel an einem einzelnen Punkt geradezu durchfressen, so dass das Kaliumchlorid in geschmolzenem Zustande auslief und verloren ging.

Die getrocknete Masse wurde geschmolzen und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde so gehalten; nach Abkühlen wurde die Masse in Wasser gelöst, und die Lösung ganz schwach mit einigen Tropfen reiner Salzsäure gesäuert, die durch Behandlung reinen Natriumchlorids mit Schwefelsäure, Absorption des Chlorwasserstoffs in reinem Wasser und folgende, fraktionirte Destillation dieser Salzsäure in einer Platinretorte hergestellt war. Die ganz schwach gesäuerte Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft, die Mutterlauge wurde durch Dekantiren von den durch Abkühlen ausgeschiedenen Krystallen getrennt, und diese wurden durch einmaliges Dekantiren mit Wasser gewaschen. Endlich wurde die Salzmasse in einem Strom reiner, trockener und staubloser Luft in einem Trockenkasten getrocknet, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wurde (s. Salzbestimmung pag. 128), und wo die Temperatur allmählich bis auf 380° C. stieg, bei welcher Temperatur das Kaliumchlorid nach gutem Pulverisiren 24 Stunden stehen blieb.

Das Kaliumchlorid wurde in einem mit Glasstöpsel versehenen und gegen Feuchtigkeit gut geschützten Pulverglas aufbewahrt; während seiner Abwägung wurde das Kaliumchlorid in ein Filterwägegglas gebracht und in demselben vor der endlichen Wägung 24 Stunden bei ca. 100° C. getrocknet; das Wägen wurde natürlicherweise als Doppelwägen mit einem gleichen Filterwägegglas als Tara und mit Rücksichtnahme auf Druck und Temperatur während der Wägung vorgenommen; der Wägefehler war bei der Abwägung einer Probe Kaliumchlorids höchstens 0,1 Milligramm¹⁾.

Die Einstellung der starken Silbernitratlösung fand auf die Weise statt, dass eine abgewogene Menge Kaliumchlorid in Wasser gelöst wurde; die Lösung wurde mit Salpetersäure schwach gesäuert und darauf durch ein wenig mehr als die zur Fällung der Chlormenge nötige Menge der starken Silbernitratlösung gefällt, worauf das Verfahren ganz dasselbe war, wie unter «1. Die benutzte titrimetrische Methode» Seite 100 beschrieben ist.

Es wurden 3 vorläufige Versuche, welche als Uebungsversuche betrachtet werden müssen, weil bei allen irgend etwas zu bemerken war, sammt 3 endgiltigen Versuchen ausgeführt, deren Ausführung in durchaus befriedigender Weise verlief. Während die Uebereinstimmung zwischen den 3 vorläufigen Versuchen nicht besonders gut ist (Tabelle IV erste Hälfte, die grösste Abweichung von dem bei den 3 endgiltigen Versuchen gefundenen Mittelwert ist ca. $\frac{1}{3000}$ der ganzen Menge), stimmen die Ergebnisse der 3 endgiltigen Versuche ausgezeichnet mit einander überein (Tabelle IV letzte Hälfte); der bei den letzten Versuchen gefundene Mittelwert der Stärke der Silbernitratlösung ist der beim Ausrechnen aller Chlorbestimmungen dieser Reihe benutzte.

¹⁾ Vergl.: S. P. L. Sørensen: Om Anvendelsen af normalt Natriumoxalat i Titreranalyser. Oversigt over det Kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandlinger 1900., pag. 196 und 198.

Tabelle IV. Einstellung der ca. $\frac{1}{2}$ -normalen Silbernitratlösung (starken Silbernitratl.) mittels Kaliumchlorids.

Nummer der Versuche	Gewicht im Vacuum der abgewogenen Menge Kaliumchlorid Gr.	Gewicht im Vacuum der abgewogenen Menge starker Silbernitratlösung. Gr.	Verbrauchte Menge schwacher Silbernitratlösung (bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gewogen) Gr.	Verbrauchte Menge Ammoniumrhodanidlösung (bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gewogen) Gr.	Die (b) Gr. schwacher Silbernitratlösung entsprechende Gewichtsmenge Ammoniumrhodanidlösung in Gr.	Differenz	Die (c-d) Gr. Ammoniumrhodanidlösung (bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gewogen) entsprechende Gewichtsmenge starker Silbernitratlösung (im Vacuum gewogen) in Gr.	Die der abgewogenen Kaliumchloridmenge entsprechende Gewichtsmenge starker Silbernitratlösung in Gr.	1 Gr. starker Silbernitratlösung, im Vacuum gewogen, entspricht einer Chloridmenge, im Vacuum gewogen, in Gr.
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(c-d)	(e)	(a-e)	
Vorläufige Versuche.									
1	10.92151	281.2289	14.434	0.338	14.096	1.3899	279.8390	0.018550 ₄	
2	6.20682	160.1482	11.879	0.251	11.628	1.1466	159.0016	0.018554 ₄	
3	5.96573	160.8322	81.542	1.110	80.432	7.9307	152.9015	0.018545 ₁	
Endgiltige Versuche.									
4	6.24321	161.8933	19.752	0.420	19.332	1.9062	159.9871	0.018548 ₂	Mittel 0.018548 ₄
5	6.18250	160.8725	25.034	0.269	24.765	2.4418	158.4307	0.018548 ₃	
6	6.17971	161.5196	32.481	0.384	32.097	3.1648	158.3548	0.018548 ₅	

3. Die ausgeführten Chlorbestimmungen.

Das Ergebniss der in den verschiedenen Meerwasserproben ausgeführten Chlorbestimmungen geht aus umstehender Tabelle V hervor, deren Werte man nach den im vorigen Abschnitt gegebenen Aufschlüssen leicht verstehen wird.

B. Zweite Reihe.

Als es sich Ende 1900 zeigte, dass die Zeit nicht hinreichen würde um nach der oben beschriebenen, ausserordentlich genauen, aber zugleich sehr zeitraubenden Methode so viele Chlorbestimmungen auszuführen als erwünscht, wurde von Mag. A. WÖHLK eine zweite Reihe Chlorbestimmungen in einer von der ersten etwas abweichenden Weise ausgeführt.

Als Urtitersubstanz der in dieser Reihe Bestimmungen benutzten, starken Silbernitratlösung dienten die in der ersten Reihe analysirten Meerwasserproben. Die Wägung des Meerwassers und der starken Silbernitratlösung wurde in einem konischen Kolben mit losem Korkstöpsel und mit einem gleichen Kolben als Tara vorgenommen; es fand aber kein Doppelwägen statt, und es wurde bei der Wägung keine Rücksicht auf Druck- und Temperaturänderungen der Luft genommen. Die Wägung und die gleichzeitige Fällung verliefen dann folgendermassen. Zuerst wurde (natürlich mit dem Tara-kolben auf der anderen Wägeschale) das Gewicht des leeren Kolbens bestimmt, darauf wurde, wenn auch nicht genau, eine Meerwassermenge, deren Chlorgehalt nahezu 50 cc. der starken ca. $\frac{1}{2}$ normalen Silbernitratlösung entsprach, abgemessen und in den Kolben gegossen, der darauf wieder gewogen wurde. Endlich wurde aus einer gewöhnlichen Bürette ein wenig mehr als die zur Fällung des in der abgewogenen Menge Meerwasser befindlichen Chlors nötige Menge starker Silbernitratlösung abgelassen; das Ablassen fand bei Lampenlicht statt, und die Silbernitratlösung lief direkt in den das Meerwasser enthaltenden Kolben, der darnach zum dritten Mal gewogen wurde. Nach schwacher Säuerung mit Salpetersäure wurde der Kolbeninhalt gut geschüttelt und blieb im Dunkeln bis zum nächsten Tag stehen; darauf wurde filtrirt, das Silberchlorid wurde ausgewaschen und das Filtrat und das Waschwasser eingedampft, wonach die Schlusstitrirung wie in der ersten Reihe Chlorbestimmungen stattfand, nur mit dem Unterschied, dass die Ammoniumrhodanid- und die schwache Silbernitratlösung nicht abgewogen, sondern mit gewöhnlichen aber korrigirten Messbüretten gemessen wurden. Durch diese Aenderungen wurde die Methode etwas einfacher, ohne dass ihre Genauigkeit in allzu hohem Grad

Tabelle V. Chlorbestimmungen im Meerwasser.

Nummer der Versuche	Nummer und Zeichen des angewandten Meerwassers	Gr.	Gr.	(a)	(b)	(c)	(d)	(c-d)	(e)	(a-e)	Gr.	Gr.	Gr.
		Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
1	Nr. 32	844-4670	72-1141	0-334	53-270	0-376	52-894	5-0234 (II)	67-0907	1-24443	1-4736 ₂	1-24443	1-4736 ₂
2	Nr. 33	827-6826	133-8546	0-554	34-305	0-624	33-681	3-1987 (II)	130-6559	2-42346	2-9280 ₀	2-42346	2-9280 ₀
3	do.	824-4846	130-7098	0-374	6-872	0-421	6-451	0-6127 (II)	130-0971	2-41309	2-9267 ₀	2-41309	2-9267 ₀
4	Nr. 29	866-5324	218-3770	0-678	33-644	0-763	32-881	3-1227 (II)	215-2543	3-99262	4-6075 ₉	3-99262	4-6075 ₉
5	Nr. 30	501-4242	221-8667	0-393	33-981	0-442	33-539	3-1852 (II)	218-6815	4-05619	8-0893 ₄	4-05619	8-0893 ₄
6	do.	534-8749	235-2955	0-486	22-197	0-547	21-650	2-0561 (II)	233-2394	4-32622	8-0882 ₆	4-32622	8-0882 ₆
7	Nr. 9	158-0626	91-2956	0-481	27-741	0-541	27-200	2-5832 (II)	88-7124	1-64547	10-4102 ₇	1-64547	10-4102 ₇
8	Nr. 10	158-7655	111-0257	0-723	12-423	0-814	11-609	1-1025 (II)	109-9232	2-03890	12-8422 ₁	2-03890	12-8422 ₁
9	Nr. 25	156-4813	137-9025	0-354	28-267	0-384	27-883	2-7493 (I)	135-1532	2-50688	16-0202 ₉	2-50688	16-0202 ₉
10	do.	152-6047	133-6545	0-275	19-096	0-298	18-798	1-8535 (I)	131-8010	2-44470	16-0198 ₁	2-44470	16-0198 ₁
11	Nr. 1	157-1547	160-6510	0-319	31-996	0-346	31-650	3-1207 (I)	157-5303	2-92194	18-5927 ₃	2-92194	18-5927 ₃
12	do.	154-7871	157-8947	0-362	28-274	0-392	27-882	2-7492 (I)	155-1455	2-87770	18-5913 ₅	2-87770	18-5913 ₅
13	Normalwasser Nr. 19	125-7731	132-9314	0-623	16-095	0-675	15-420	1-5204 (I)	131-4110	2-43746	19-3798 ₃	2-43746	19-3798 ₃
14	Nr. 2	153-7120	163-1443	0-209	23-507	0-226	23-281	2-2955 (I)	160-8488	2-98349	19-4096 ₀	2-98349	19-4096 ₀
15	do.	151-1670	160-3967	0-337	22-722	0-365	22-357	2-2044 (I)	158-1923	2-93421	19-4104 ₄	2-93421	19-4104 ₄
16	Nr. 3	157-8006	168-7732	0-150	21-755	0-163	21-592	2-1289 (I)	166-6443	3-09099	19-5879 ₃	3-09099	19-5879 ₃
17	Nr. 23	111-6460	134-5846	0-432	8-234	0-486	7-748	0-7358 (II)	133-8488	2-48268	22-2370 ₃	2-48268	22-2370 ₃

1) Das Zeichen (I) oder (II) bedeutet, dass bei der Titrierung respektiv Ammoniumrhodanidlösung Nr. 1 oder Nr. 2 (p. 106) benutzt ist.

Tabelle VI. Einstellung der starken Silbernitratlösung (Zweite Reihe) mittels Meerwassers mit bekanntem Chlorgehalt.

Nummer der Versuche	Nummer und Chlor- gehalt (Chlor, im Vacuum gewogen, in 1 Kilo Meer- wasser, im Vacuum gewogen) des benutzten Meerwassers	Das abge- wogene Meer- wasser	Die abgewogene Menge starker Silbernitrat- lösung	Die abgemessene Menge Ammonium- rhodanidlösung	Die abgemessene Menge schwacher Silber- nitratlösung	Die b e c schwa- cher Silberni- tratlösung ent- sprechende Ammonium- rhodanidlösung	Differenz (a - c) %	Die (a - c) % Ammonium- rhodanidlösung entsprechende starke Silberni- tratlösung	Differenz (A - d)	1 Gr. starker Silbernitrat- lösung entspricht einer Chlormenge von
		Gr.	(A)	(a) %	(b) %	(c) %	(a - c) %	(d) Gr.	Gr.	Gr.
1	Nr. 30 8.08881 Gr. Cl.	69.6125	36.2040	17.31	0.40	0.38	16.93	1.9050	34.2990	0.016416 ₅
	Nr. 9									
2	10.41027 Gr. Cl.	71.7550	47.9110	21.74	0.40	0.38	21.36	2.4034	45.5076	0.016414 ₆
	Nr. 10									
3	12.84221 Gr. Cl.	70.2057	57.9815	27.64	0.45	0.43	27.21	3.0617	54.9198	0.016416 ₇
	Nr. 25									
4	16.02314 Gr. Cl. ¹⁾	50.2788	50.8790	16.47	0.45	0.43	16.04	1.8048	49.0742	0.016416 ₅
	Nr. 1									
5	18.59423 Gr. Cl. ¹⁾	45.2470	53.5592	20.86	0.45	0.43	20.43	2.2988	51.2604	0.016412 ₉
	Nr. 2									
6	19.41698 Gr. Cl. ¹⁾	40.9185	50.3190	17.78	0.45	0.43	17.35	1.9522	48.3668	0.016426 ₈
	Nr. 3									
7	19.59106 Gr. Cl. ¹⁾	40.7130	50.4707	17.21	0.40	0.38	16.83	1.8937	48.5770	0.016419 ₆
	Nr. 23									
8	22.23709 Gr. Cl.	39.9455	55.1049	9.40	0.37	0.35	9.05	1.0183	54.0866	0.016423 ₁
	do.	41.1340	55.9996	3.06	0.40	0.38	2.68	0.3016	55.6980	0.016422 ₆
9	do.	41.1533	56.9343	11.18	0.40	0.38	10.80	1.2152	55.7191	0.016424 ₀
10	do.									

1) Korrigierter Wert des Chlorgehalts (p. 27).

Mittel : 0.016418,
 (In diesen Mittelwert gehen die 3 mit
 Nr. 23 gefundenen Werte nur mit ihrem
 Mittelwert 0.016423₂ ein).

Tabelle VII. Chlorbestimmungen im Meerwasser (zweite Reihe).

Nummer der Versuche	Nummer und Zeichen des benutzten Merkwassers	Die abgewogene Menge Meerwasser	Die abgewogene Menge starker Silbernitratlösung	Die abgemessene Menge Ammoniumrhodanidlösung	Die abgemessene Menge schwacher Silbernitratlösung	Die b c/c schwacher Silbernitratlösung entsprechende Menge Ammoniumrhodanidlösung	Differenz	Die $(a-c) c/c$ Ammoniumrhodanidlösung entsprechende Gewichtsmenge starker Silbernitratlösung	Differenz	1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) enthält eine Chlormenge (im Vacuum gewogen) von
			(A)	(a)	(b)	(c)	(a-c)	(d)	(A-d)	
			Gr.	c/c	c/c	c/c	c/c	Gr.	Gr.	Gr.
1	Nr. 28	94-0410	36-4290	26-90	0-37	0-35	26-55	2-9874	33-4416	5-8385
2	do.	94-6090	36-5650	26-50	0-43	0-41	26-09	2-9356	33-6294	5-8360
3	Nr. 7	80-5110	51-6420	19-83	1-90	1-81	18-02	2-0276	49-6144	10-1177
4	do.	79-8140	50-5995	13-02	0-30	0-29	12-73	1-4324	49-1671	10-1141
5	do.	79-7945	50-7145	14-02	0-40	0-38	13-64	1-5347	49-1798	10-1193
6	Nr. 8	75-9567	51-5385	12-31	1-30	1-24	11-07	1-2456	50-2929	10-8710
7	do.	74-7469	52-0034	22-63	0-50	0-48	22-15	2-4923	49-5111	10-8753
8	Nr. 12	60-7535	54-8561	18-43	1-05	1-00	17-43	1-9612	52-8949	14-2946
9	do.	61-3062	54-1841	7-55	0-35	0-33	7-22	0-8124	53-3717	14-2935
10	do.	58-1162	54-1906	32-14	0-35	0-33	31-81	3-5793	50-6113	14-2982
11	Nr. 11	42-4496	50-3600	36-64	0-35	0-33	36-31	4-0857	46-2743	17-8977
12	do.	42-4250	47-8190	18-33	4-51	4-28	14-05	1-5809	46-2381	17-8941
13	Nr. 16 (Amdrup)	44-9470	51-3186	15-13	0-45	0-43	14-70	1-6540	49-6646	18-1417
14	do.	45-5676	51-4675	10-36	0-44	0-42	9-94	1-1184	50-3491	18-1412
15	Schwedische	42-1927	50-1650	17-26	0-40	0-38	16-88	1-8993	48-2657	18-7816
16	do.	42-6257	50-4743	15-68	0-43	0-41	15-27	1-7182	48-7561	18-7797
17	Nr. 4	41-7345	51-3990	14-83	0-40	0-38	14-45	1-6259	49-7731	19-5808
18	do.	41-4393	51-5050	18-88	0-50	0-48	18-40	2-0704	49-4346	19-5862
19	Nr. 19	42-7506	52-3322	8-20	0-40	0-38	7-82	0-8799	51-4523	19-7603
20	do.	40-6742	50-3720	12-86	0-40	0-38	12-48	1-4042	48-9678	19-7662
21	Nr. 20	39-9623	50-6073	13-56	0-60	0-57	12-99	1-4616	49-1457	20-1914
22	do.	40-0638	50-7996	13-87	0-40	0-38	13-49	1-5179	49-2817	20-1959
23	Nr. 21	39-4218	50-4990	13-62	0-40	0-38	13-24	1-4896	49-0094	20-4114
24	do.	40-0663	50-7090	8-20	0-37	0-35	7-85	0-8833	49-8257	20-4176
25	Nr. 22	37-0266	50-2674	18-06	0-37	0-35	17-71	1-9927	48-2747	21-4061
26	do.	35-7244	47-7550	10-80	0-37	0-35	10-45	1-1759	46-5791	21-4071

vermindert wurde. Die grösste Abweichung zwischen zwei Bestimmungen der Chlormenge in demselben Meerwasser war nie grösser als $\frac{1}{2000}$ und gewöhnlich kleiner als $\frac{1}{3000}$ der ganzen Chlormenge.

Die Ergebnisse gehen aus den vorstehenden zwei Tabellen hervor, von welchen die Tabelle VI die Bestimmung der Stärke der starken Silbernitratlösung mit Hilfe der in der ersten

Reihe analysirten Meerwasserproben umfasst, während die Tabelle VII die Ergebnisse der Chlorbestimmungen in anderen Meerwasserproben giebt. Die Tabellen sind leicht zu verstehen, nur muss die Bemerkung vorausgeschickt werden, dass:

1 cc. der schwachen Silbernitratlösung 0,951 cc. der Ammoniumrhodanidlösung und dass
1 cc. der Ammoniumrhodanidlösung 0·11252 Gr. der starken Silbernitratlösung entsprach.

Salzbestimmung.

Unter «Salzmenge im Meerwasser» versteht man im allgemeinen, wenn keine weiteren Aufschlüsse gegeben werden, die Gewichtsmenge aller in einer bestimmten Menge, z. B. 1 Kilo, Meerwasser gelösten Salze. Diese Definition der «Salzmenge» ist also äusserst einfach und wäre anderen mehr complizirten vorzuziehen, wenn man in irgend einer leichten und genauen Weise «die Salzmenge» im hier erwähnten Sinne bestimmen könnte. Schon FORCHHAMMER macht in seinem berühmten Werk: «Om Søvandets Bestanddele og deres Fordeling i Havet»¹⁾ darauf aufmerksam, das es ihm durch Eindampfen von Meerwasser und Erhitzen des Rückstandes, bis alles Wasser ausgetrieben ist, nie gelungen ist übereinstimmende Ergebnisse zu erreichen, weil schon Salzsäure mit der letzten Portion Wasser fortgeht. Und wie es mit der Salzsäure geht, so geht es in noch höherem Grad, wie TORNÖE²⁾ es nachgewiesen hat, mit der Kohlensäure, so dass es durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei passender Temperatur unmöglich ist, den wahren Salzgehalt des Meerwassers zu bestimmen. Das Verfahren FORCHHAMMERS um die Salzmenge zu bestimmen war denn auch ein anderes, indem er jeden einzelnen Bestandteil des Meerwassers bestimmte und die Summe derselben als Salzmenge bezeichnete. Diese Methode, welche auch bei späteren Salzbestimmungen bisweilen Anwendung gefunden hat, ist prinzipiell tadellos aber praktisch bei weitem nicht fehlerfrei; sie erfordert viele Operationen, ist deshalb sehr zeitraubend und veranlasst bei jeder Bestimmung Fehlerquellen. TORNÖE³⁾ und nach ihm die meisten späteren Forscher sind einem anderen Verfahren gefolgt, indem sie ein allgemeines Eindampfen des Meerwassers unternehmen und darauf den Eindampfungsrückstand erhitzen oder rotglühen um die letzte Spur von Wasser auszutreiben, worauf das Gewicht des Glührestes + eine Korrektion für den Verlust an Salzsäure und Koh-

¹⁾ Universitetsprogram i Anledning af H. M. Kongens Fødselsdag 1859 p. 21.

²⁾ Den norske Nordhavsexpedition 1876—1878, Chemie II.

³⁾ Den norske Nordhavsexpedition 1876—1878, Chemie III.

lensäure die Salzmenge giebt. Diese Methode muss sicherlich der ersteren vorgezogen werden, und wenn es nicht sehr genaue Bestimmungen gilt, sind die hinlänglich genauen Korrekturen verhältnissmässig leicht zu finden. Das Verfahren TORNÖE's z. B. ist wie folgt: In einen mit dichtschiessendem Deckel versehenen, dicken, gewogenen Porzellantiegel werden 30—40 Gr. Meerwasser eingewogen, das auf einem Wasserbad eingedampft wird. Nachdem der Salzrest einigermassen getrocknet ist, wird der Tiegel mit aufgesetztem Deckel ca. 5 Minuten durch eine Bunsen-Lampe erhitzt, dann abgekühlt und wieder gewogen. Darauf wird durch Titrirung mit Rosolsäure als Indikator die Menge der durch Eindampfen und Glühen gebildeten Magnesia bestimmt; die zum Gewicht des Salzrestes zu addirende Korrektion, ist einfach die durch Titrirung gefundene Magnesiummenge mit 1,375 multipliziert, da $\frac{Cl_2 \div O}{Mg O} = \frac{55}{40} = 1,375$, und da keine Rücksicht darauf genommen ist, dass für die von Zersetzung des Magnesiumcarbonats herrührende Magnesia ein anderer Korrektionskoeffizient als der für das Magnesiumchlorid geltende 1,375 richtiger sei.

Bei einigen vorläufigen Versuchen ergab es sich schnell, dass die bei der hier erwähnten Untersuchung zu erstrebende Genauigkeit durch die Methode TORNÖE's ohne Aenderungen nicht erzielt werden konnte; teils musste die Methode selbst geändert werden und teils wurde es notwendig Rücksicht darauf zu nehmen, dass während des Eindampfens und des Glühens nicht nur Chlorwasserstoff, sondern auch Kohlensäure, ja wahrscheinlich auch wägbare Mengen von Bromwasserstoff verloren gingen. Ein einzelner Korrektionskoeffizient war unter diesen Verhältnissen nicht hinreichend, eine genaue Korrektion setzte nicht nur eine Titrirung der gebildeten Magnesia, sondern auch eine Bestimmung der Carbonatmenge vor der Eindampfung und die der Brommenge vor und nach der Eindampfung voraus. Da diese zahlreichen Bestimmungen sowohl viel Zeit rauben als auch Fehlerquellen veranlassen würden, wählte man den Weg die Salzmenge so zu definiren und in Uebereinstimmung damit die Salzbestimmung in solcher Weise auszuführen, dass man diese Korrekturen vermeiden konnte. Unter Salzmenge versteht man dann im folgenden: Die Gewichtsmenge der in 1 Kilo Meerwasser befindlichen, gelösten festen Stoffe, mit der Beschränkung, dass man alles Brom durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt, alles Carbonat in Oxyd umgebildet und alle organischen Stoffe verbrannt denkt¹⁾. Diese Definition giebt der Salz-

¹⁾ Ohne übrigens auf die Salzbestimmungsmethode näher einzugehen, die in einem folgenden Abschnitt ausführlich behandelt wird, werde ich hier des Verständnisses wegen nur die Hauptzüge des Verfahrens erwähnen: Die Meerwasserprobe, deren Chlorgehalt bekannt sein muss, wird nach Zusatz von Salzsäure und Chlorwasser eingedampft; dadurch wird alles Brom und die Kohlensäure ausgetrieben, und die organischen Stoffe werden oxydirt; nach Eindampfen zur Trockne und nach Erhitzen bis alles Wasser ausgetrieben ist, wird der Rückstand gewogen und danach in schwacher Salpetersäure gelöst, worauf die Chlormenge titriert wird. Aus letzterer Chlorbestimmung, mit der Chlormenge der vorliegenden Meerwasserprobe vor dem Eindampfen verglichen, sieht man gleich,

menge einen geringeren Zahlwert als die gewöhnliche, doch ist der Unterschied keineswegs gross und ausserdem wenig variirend, weil die beiden Faktoren, auf welchen der Unterschied beruht, die Karbonat- und Bromidmenge des Meerwassers, in leidlich starkem salzhaltigem Meerwasser nur wenig variiren. Nimmt man z. B. eine Meerwasserprobe mit einem Bromgehalt von 65 Milligramm und mit einem Gehalt von 52 Milligramm neutral gebundener Kohlensäure in 1 Kilo Meerwasser und ist die Salzmenge, wie sie oben definiert ist, 35 ‰, so wird die thatsächliche Salzmenge (die Karbonate als normale Karbonate gerechnet) 35,088 ‰ sein, der Unterschied ist nahezu $\frac{1}{400}$ der ganzen Salzmenge, also bei gewöhnlichen Bestimmungen kaum oder gerade erkennbar.

Der Vorteil, den die neue Definition der Salzmenge bietet, ist somit der, dass man, ohne den früheren Zahlwert der Salzmenge besonders zu ändern, sowol eine scharfe Definition davon, was man unter Salzmenge versteht, geben als auch eine Bestimmungsart anwenden kann, welche die Definition vollständig deckt.

A. Die Salzbestimmungsmethode und die daran geknüpften Vorarbeiten.

In einer Anmerkung in der Einleitung zu diesem Abschnitt ist die benutzte Salzbestimmungsmethode skizzirt, aber ehe die Einzelheiten des Verfahrens erwähnt werden, wird es notwendig sein die Vorarbeiten, auf welchem die Methode ruht, ausführlich zu erwähnen. Diese Vorarbeiten beabsichtigten teils zu untersuchen, ob es möglich sei durch Eindampfen des Meerwassers mit Chlorwasser alles Brom wegzuschaffen, teils festzustellen, wie stark es notwendig war den Salzrest zu erhitzen um alles Wasser auszutreiben. Im folgenden werden diese Verhältnisse jedes in seinem Abschnitt behandelt werden, während ein dritter darauf folgender Abschnitt die endgiltige Salzbestimmungsmethode geben wird.

1. Wird alles Brom durch Eindampfung unter Zusatz von Chlorwasser aus dem Meerwasser getrieben?

Um diese Frage zu beantworten musste zuerst eine Methode ausgearbeitet werden, nach welcher es möglich war ganz kleine Mengen von Brom neben grossen Mengen von Chlor

dass beim Erhitzen eine beträchtliche Menge von Chlorwasserstoff weggegangen ist, und die zum gefundenen Salzgewicht zu addirende Korrektion ist dann einfach die Differenz zwischen den beiden

Chlorbestimmungen multipliziert mit $\frac{Cl_2 \div O}{Cl_2} = ca \left(1 - \frac{16}{71} \right) = ca. \frac{55}{71}$

nachzuweisen. Eine dazu geeignete Methode ist die folgende: Eine neutrale oder schwach gesäuerte Lösung (5—10 ccm.) des zu untersuchenden Salzgemisches wird in einem Reagensglas mit einigen Tropfen Chlorwasser (der Chlorgehalt soll einigermaßen der Brommenge, die man zu finden erwartet, entsprechen; lieber zu wenig Chlor als zu viel) und 5—10 Tropfen Chloroform geschüttelt; gleichzeitig wird reines Wasser oder eine reine Natriumchloridlösung desselben Rauminhalts mit einer gleichen Menge von Chlorwasser und Chloroform geschüttelt; nachdem die Flüssigkeiten gestanden haben, bis das Chloroform sich am Boden der Reagensgläser in grossen Tropfen gesammelt hat, vergleicht man die Farbe derselben.

Bei den unten erwähnten, in dieser Weise ausgeführten Versuchen wurde eine Chlorwasserprobe benutzt, die durch Titrierung mit Kaliumjodid und einer Natriumthio-sulfatlösung sich ungefähr als eine $\frac{1}{100}$ -normale zeigte, so dass die mit der Brommenge in 1 Tropfen = $\frac{1}{20}$ cc. einer $\frac{1}{10}$ -normalen Kaliumbromidlösung äquivalente Chlormenge in $\frac{1}{2}$ cc. dieses Chlorwassers enthalten war; das Resultat war wie folgt:

- | | | | |
|----|----------------------------------|---|---------------------------------|
| 1) | 10 cc. destillirtes Wasser | + $\frac{1}{2}$ cc. Chlorwasser | |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — kein Färben des Chloroforms |
| 2) | — — — | + 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-lösung | + $\frac{1}{2}$ cc. Chlorwasser |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — deutliches Färben |
| 3) | — — — | + 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-lösung | + 1 cc. Chlorwasser |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — starkes Färben |
| 4) | — $\frac{1}{1}$ -n. Na Cl-lösung | + $\frac{1}{2}$ cc. Chlorwasser | |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — kein Färben |
| 5) | — — — | + 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-lösung | + $\frac{1}{2}$ cc. Chlorwasser |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — deutliches Färben |
| 6) | — — — | + 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-lösung | + 1 cc. Chlorwasser |
| | | + 5—10 Tropfen Chloroform | — starkes Färben |

Kleinere Brommengen als die in 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumbromidlösung befindliche (0,4 Milligramm Brom) kann man in dieser Weise kaum sicher nachweisen; in 10 cc. 35 $\frac{0}{100}$ Meerwasser lässt sich das Brom also durch ein deutliches aber nicht starkes Färben des Chloroforms leicht nachweisen (ca. 0,65 Milligr. Brom). Eine weit stärkere Reaktion erhält man, wenn z. B. 100 cc. Meerwasser zu einer breiartigen Masse eingedampft und die Prüfung danach in der Mutterlauge ausgeführt wird, welche den grössten Teil der leichtlöslichen Bromide enthält.

Will man eine im Verhältniss zu der Natriumchloridmenge kleinere Menge von Brom als die oben im Versuche Nr. 5 erwähnte nachweisen (das Verhältniss zwischen der Chlormenge in 10 cc. $\frac{1}{1}$ -normaler Natriumchloridlösung und der Brommenge in 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumbromidlösung ist $355:0,4 = 888:1$), kann man es auch einigermaßen

erreichen, wenn man die Natriumchloridlösung stärker macht; folgendes Verfahren ist jedoch viel besser: In einem gewöhnlichen Fraktionskolben von ca. 200 cc. wird die zu untersuchende ein wenig salzsaure Lösung mit 10 cc. gesättigtem oder nahezu gesättigtem Chlorwasser destilliert; als Vorlage dient ein Reagensglas, das 5—6 cc. $\frac{1}{1}$ -normales Ammoniakwasser enthält, und man sorgt dafür, dass die Dämpfe durch das Ammoniakwasser oder wenigstens gerade über das Ammoniakwasser hin streichen. Wenn die Flüssigkeit einige Minuten gekocht hat, ist alles freie Chlor und Brom ausgetrieben, und das Sieden kann aufhören. Der ammoniakalischen Flüssigkeit, die fast alles Brom als Ammoniumbromid mit etwas Ammoniumchlorid gemischt enthält, werden nun 5—6 cc. $\frac{1}{1}$ -normale Natriumhydroxydlösung zugesetzt, worauf alles Ammoniak weggekocht wird; wenn darauf die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure übersättigt wird, kann die Prüfung wie oben erwähnt angestellt werden. Bei untenstehenden Versuchen, wobei überall dieselben 10 Gr. Natriumchlorid, die vorher durch Kochen mit Chlorwasser von möglich anwesendem Brom befreit waren, und ausserdem 50 cc. Wasser und 10 cc. gesättigtes Chlorwasser angewandt wurden, und welche im übrigen ganz wie oben beschrieben ausgeführt wurden, war das Resultat wie folgt:

7)	10 Gr. Natriumchlorid	kein Färben des Chloroforms
8)	10 -	— + 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-	lösung
			deutliches Färben
9)	10 -	— ohne wiederholten Zusatz von	
		KBr	kein Färben
10)	10 -	— + 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-	lösung
			starkes Färben
11)	10 -	— ohne wiederholten Zusatz von	
		KBr	kein oder sehr schwaches Färben
12)	10 -	— ohne wiederholten Zusatz von	
		KBr	kein Färben
13)	10 -	— + 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. KBr-	lösung
			deutliches Färben

Auf dieselbe Weise wurden 3 Eindampfungsreste untersucht, jeder durch Eindampfung von ca. 150 cc. Wasser aus dem Atlantischen Meere (35,4 ‰ Salz) auf Wasserbad und durch folgende Eindampfung ebenfalls auf Wasserbad, der eine einmal, die beiden anderen zweimal, mit 10 cc. nahezu gesättigtem Chlorwasser gewonnen (bei der endgiltigen Salzbestimmung (pag. 131) wird gerade eine solche Eindampfung auf Wasserbad und eine darauf folgende zweimal wiederholte Eindampfung mit 10 cc. nahezu gesättigtem Chlorwasser benutzt). Das Resultat war:

- 14) 150 cc. Meerwasser, einmal mit 10 cc. Chlorwasser eingedampft — — erkennbares Färben des Chloroforms, doch nicht so stark als dasjenige, das 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumbromidlösung entspricht.
- 15) 150 cc. Meerwasser, zweimal mit 10 cc. Chlorwasser eingedampft — — absolut kein Färben des Chloroforms.
- 16) 150 cc. Meerwasser, zweimal mit 10 cc. Chlorwasser eingedampft; darauf Zusatz von 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumbromidlösung — — schwaches aber deutliches Färben des Chloroforms.

Aus den Versuchen 7—13 geht hervor, dass es keine Schwierigkeit verursacht auf die hier beschriebene Weise das Brom in 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumbromidlösung neben 10 Gr. Natriumchlorid d. h. : 0·4 Milligr. Brom neben ca. 6 Gr. Chlor (oder verhältnismässig ausgedrückt 1 : 15000) nachzuweisen, und dieses Verhältniss kann sicher noch mehr herabgesetzt werden, wenn man die Natriumchloridmenge vergrössert.

Aus den Versuchen 14—16 geht hervor, dass die nach einer einmaligen Eindampfung des Meerwassers mit Chlorwasser zurückgebliebene Brommenge so gering ist (kleiner als 0·4 Milligr.), dass der Salzbestimmungsfehler (kleiner als 0·2 Milligr. für ca. 5 Gr. Salz) nur ca. 1 : 10000 der ganzen Salzmenge beträgt, und nach zwei Eindampfungen mit Chlorwasser verschwindet diese Fehlerquelle vollständig.

2. Wie stark muss der Salzrest erhitzt werden um vollständig entwässert zu werden?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine Reihe vorläufiger Versuche angestellt, um darüber klar zu werden, wie einige der wesentlichsten Bestandteile des Meerwassers: Natriumchlorid, Magniumsulfat und Magniumchlorid sich beim Erhitzen verhalten.

Die angewandte Probe von Natriumchlorid war durch Pulverisieren einer zum Schmelzen erhitzten Probe chemisch reinen Kochsalzes gewonnen; sie löste sich klar in Wasser, und die wässrige Lösung reagierte Phenolphthalein gegenüber neutral und gab keine Reaktion mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniumsulfid, mit Ammoniumrhodanid konnte eine äusserst schwache Spur von Eisen nachgewiesen werden, dagegen fand man weder Calcium noch Brom. Beim Trocknen bei ca. 380° C. im Trockenkasten, welcher im folgenden Abschnitt beschrieben wird, verloren ca. 5 Gr. höchstens 0·019 %¹⁾ an Gewicht, einem

¹⁾ Bei diesen Trocknungen befand sich das Natriumchlorid in einem Filterwägegglas mit zugeschliessenem Glasstöpsel, und die Wägungen wurden unter allen Vorsichtsmassregeln ausgeführt; trotzdem darf ich der hier erwähnten Bestimmung sowie auch einzelnen anderen der zuerst ausgeführten Wä-

solchen geringen Wassergehalt entsprechend. Bei einer Titrirung der Chlormenge in der oben (pag. 98 f.) beschriebenen Weise wurden von

4·89606 Gr. Natriumchlorid (abs. Gewicht),
 159·9490 Gr. starker Silbernitratlösung (abs. Gewicht),
 2·96685 Gr. Chlor (abs. Gewicht) entsprechend, verbraucht.
 Der Chlorgehalt ist dann 60·597 %¹⁾.

Durch Trocknen einer abgewogenen Menge (5—6 Gr.) dieses Natriumchlorids zu konstantem Gewicht bei ca. 380° C. und darauf folgende Lösung in Wasser und Eindampfen der Lösung, zeigte es sich, dass der Rückstand nach vierstündigem Trocknen bei 180°—250° C. noch

nach anderen 12 Stunden bei 180°—250° C.	1,4	—	}	Dekrepitationswasser für jedes Gramm Salz enthielt.
— — — — — 295°—300°	0,9	—		
— — — — — 295°—300°	0,7	—		
— — — — — ca. 380° C.				

1,9 Milligr.)

gungen keinen besonderen Grad von Genauigkeit beimessen, weil ich nicht darauf geachtet hatte, dass der Deckel der Filterwäggläser so dicht auf das Glas schloss, dass es notwendig war eine kleine Ritze in die Quere des zugeschliffenen Randes des Deckels zu feilen, um sicher zu sein denselben Luftdruck innerhalb als ausserhalb des Filterwägglases leidlich schnell zu haben. Um davon einen Begriff zu geben, wie stark die Wägungen vor der hier erwähnten Vorsichtsmassregel variiren konnten, will ich z. B. erwähnen, dass die Wasserbestimmungen im hier erwähnten Natriumchlorid zwischen 0·012 % und 0·019 % schwanken; 0·007 % von ca. 5 Gr. ist 0·35 Milligr.

¹⁾ Wird der Chlorgehalt in reinem Natriumchlorid mit den in dieser Abhandlung benutzten Atomgewichten berechnet, erhält man 60·592 %, während Natriumchlorid mit einem Wassergehalt von 0·019 % einen Chlorgehalt von 60·581 % haben soll. Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem oben erwähnten gefundenen Chlorgehalt 60·597 % ist grösser als erwartet, weil die Chlorbestimmung ganz normal verlief. Zur Beurteilung des hier angeführten Verhältnisses, will ich indessen darauf aufmerksam machen, dass die Werte ganz andere geworden wären, wenn zur Berechnung die von Landolt, Ostwald und Seubert (Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte, Bericht Deutsch. Chem. Gesellschaft. J. 31 pag. 2761. 1898) aufgestellten Atomgewichte benutzt worden wären statt der in dieser Abhandlung benutzten, auf den Messungen von Stas und den Berechnungen Ostwalds basirten Atomgewichte. Landolt, Ostwald und Seubert setzen Cl = 35·45, K = 39·15 und Na = 23·05, und daraus ersieht man erstens, dass der Chlorgehalt in Kaliumchlorid geringer wird als mit den hier gebrauchten Atomgewichten, und daraus folgt wieder, dass der Chlorgehalt bei allen Titrirungen, wo man die auf Kaliumchlorid eingestellten Silbernitratlösungen benutzt, geringer gefunden wird. Im oben erwähnten Natriumchlorid hätte man mit dem oben erwähnten Verbrauch von starker Silbernitratlösung, aber mit Benutzen der Atomgewichte Cl = 35·45, K = 39·15, 60·583 % Chlor gefunden. Ausserdem wird der berechnete Chlorgehalt in Natriumchlorid ein anderer als oben angeführt werden, nämlich in reinem Natriumchlorid 60·598 % und in einem wasserhaltigen Natriumchlorid mit 0·019 % Wasser 60·587 % Chlor. Man sieht also, dass die hier diskutirte Bestimmung des Chlorgehaltes in Natriumchlorid etwas zu hoch ausfällt, wenn man die in dieser Abhandlung benutzten Atomwerte anwendet, aber ein wenig zu niedrig, wenn man der Berechnung die Atomwerte der Berliner-Commission zu Grunde legt.

jedes Gramm Salz nur 0,003 Milligr. Wasser, und nachdem der Eindampfungsrest noch 12 Stunden bei ca. 380° C. gestanden hatte, war der gesammte Verlust an Gewicht kleiner als 0,1 Milligr., d. h. kleiner als der Wägefehler.

Es zeigte sich also, dass der Hauptbestandteil der Salzmenge des Meerwassers, das Natriumchlorid, selbst nach 24-stündigem Trocknen bei 300° C. an Dekrepitationswasser noch nahezu $\frac{1}{1000}$ seines Gewichtes enthielt, und dass dieses Wasser durch 12-stündiges Erhitzen zu 380° C. vollständig verschwand.

Die angewandte Probe von Magniumsulfat war im «Chemischen Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt» hergestellt und hatte folgende Eigenschaften. Es löste sich klar in Wasser, und die wässrige Lösung gab keine Reaktion mit Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid, Ammoniumrhodanid oder Ammoniumoxalat; dagegen wurde mit Silbernitrat eine kaum wägbare aber doch nachweisbare, schwache Spur von Chlor nachgewiesen. Eine Lösung von 5 Gr. des Salzes in 180 cc. Wasser reagierte Phenolphthalein gegenüber alkalisch (nach Auskochen der Lösung und Abkühlen der Flüssigkeit in einem Strom reiner, von Kohlensäure befreiter Luft). Die Lösung wurde durch Zusatz von 3 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäurelösung entfärbt. Zur Bestimmung des Wassergehaltes des Magniumsulfats wurde eine genau abgewogene Menge in ein Filterwägegglas gebracht, und das Trocknen fand erst in einem Wassertrockenkasten, darauf in einem durch Elektrizität geheizten Trockenkasten statt; die Temperatur stieg allmählich bis zu ca. 380° C., bei welcher Temperatur das Magniumsulfat stehen blieb, bis das Gewicht konstant war.

Das Resultat war wie folgt:

5,39088 Gr. $Mg SO_4 aq$ (abs. Gewicht) gab 2,64021 Gr. $Mg SO_4$ (abs. Gewicht).

Die Zusammensetzung war also $\left\{ \begin{array}{l} 48,975 \% Mg SO_4 \\ 51,025 \% Wasser \end{array} \right\}$

Für $Mg SO_4, 7 H_2 O$ berechnet $\left\{ \begin{array}{l} 48,863 \% Mg SO_4 \\ 51,137 \% Wasser \end{array} \right\}$

Nach den ersten 8 Stunden Erwärmung bei 380° C. war das Wasser noch nicht vollständig ausgetrieben, es war noch 0,00063 Gr. Wasser oder im Verhältniss zu der wasserfreien Magniumsulfatmenge eine Wassermenge von 1 : ca. 4000 übrig. Nach einer folgenden Erwärmung bei 380° C. in 24 Stunden durfte alles Wasser als entfernt betrachtet werden, denn eine wiederholte Erwärmung bei 380° C. in 24 Stunden gab nur einen Verlust an Gewicht von 0,00025 Gr., was im Verhältniss zu der wasserfreien Magniumsulfatmenge ein Verlust an Gewicht von 1 : ca. 10000 war. Möglicherweise rührte letzterer Verlust an Gewicht teilweise von der Zersetzung einer Spur vom Magniumsulfate her, da das Salz nach Lösung in Wasser nun 4 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure gegen 3

Tropfen vor dem Trocknen brauchte um mit Phenolphthalein eine farblose Flüssigkeit zu geben; 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure entspricht 0,00020 Gr. SO_3 . Das wasserfreie Magniumsulfat war in weit höherem Grad als trockenes Natriumchlorid hygroskopisch.

Da die bei den erwähnten Versuchen benutzte Temperatur von $380^\circ C.$ die höchste war, die man in dem benutzten Trockenkasten erreichen konnte — andere waren zu der Zeit nicht zu meiner Verfügung —, und da es aus den früher angeführten Versuchen hervorging, dass einige der wichtigsten Bestandteile des Meerwassers bei dieser Temperatur vollständig entwässert wurden, da endlich die Zeit stark vorgeschritten war (November 1900) um die erwähnte Arbeit auszuführen, begann ich eine Reihe Salzbestimmungen, wo der Salzrest in 2—3 mal 24 Stunden bei $380^\circ C.$ getrocknet wurde. Wie es aus den folgenden Kontrollversuchen hervorgeht, gelingt es wegen des Gehaltes des Salzrestes an Magniumchlorid oder vielmehr an basischem Magniumchlorid nicht, allen Wasserstoff, auch nicht den im basischen Magniumchlorid gebundenen, bei $380^\circ C.$ auszutreiben, dies gelingt erst bei einer 100° höheren Temperatur. Es ist deshalb selbstverständlich, dass diese Reihe Salzbestimmungen kein richtiges Resultat liefern konnte, und ich habe sie hier auch nur aus dem Grunde berührt um auf ein Verhältniss aufmerksam zu machen, das in einem folgenden Abschnitt (pag. 134) erwähnt wird; bei der Berechnung der Tabellen ist dagegen keine Rücksicht auf diese Reihe von Bestimmungen genommen.

Der folgende Kontrollversuch wurde ausgeführt um zu untersuchen, ob ein Gemisch von Natriumchlorid und Magniumsulfat sich bei Eindampfen und Trocknen mit den einzelnen Bestandteilen analog verhielt, kurz ob es gelingen würde durch Eindampfung der Lösung eines Gemisches von Natriumchlorid und Magniumsulfat und durch Trocknen des Eindampfungsrestes bei $380^\circ C.$ allen Wasserstoff auszutreiben.

Die Wägungen fanden wie früher in Filterwäggläsern statt. Es wurde abgewogen:

5,04936 Gr. $NaCl$	(abs. Gewicht),	5,04840 Gr. wasserfreien $NaCl$	entsprechend	
und 1,48082 - $MgSO_4$	aq	,	0,72524 -	— $MgSO_4$ —
Gesamtes trockenes Gewicht 5,77364 Gr.				

Nach Lösung der Salze, Eindampfung der Lösung und Trocknen des Restes bei steigender Temperatur, zuletzt in 24 Stunden bei $380^\circ C.$, war das Gewicht der Salzmasse 5,76805 Gr., und nach wiederholtem Trocknen bei $380^\circ C.$ in zweimal 24 Stunden war das Gewicht der Salzmasse 5,76329 Gr.

Da es indessen zu erwarten war, dass Natriumchlorid und Magniumsulfat während des Eindampfens sich teilweise in Natriumsulfat und Magniumchlorid umgesetzt hatten, und dass letzteres mit Wasser Chlorwasserstoff, der weggegangen war, und basisches Magniumchlorid oder Magniumoxyd gegeben hatte, wurde der Salzrest in schwacher Salpetersäure gelöst und die Chlormenge in gewöhnlicher Weise titirt.

Bei der Titrirung wurden 163,9782 Gr. starker Silbernitratlösung gebraucht
 welche 3,04158 — Chlor entsprechen, während
 das abgewogene *Na Cl* . . . 3,05974 — Chlor enthielt
 Differenz . . . 0,01816 Gr. Chlor.

Die Korrektion, die man zum Gewicht des Salzrestes addiren sollte um anwesendes Oxyd in Chlorid umzurechnen war

$$0,01816 \times \frac{Cl \div O}{Cl} = 0,01816 \times \frac{27,453}{35,453} = 0,01406 \text{ Gr.}$$

Also: gefundenes Salzgewicht	5,76329 Gr.
Korrektion	0,01406 —
	Zusammen . . . 5,77735 Gr.
	statt . . . 5,77364 —
	Differenz . . . 0,00371 Gr.

oder im Verhältniss zum gesammten Gewicht der Salzmasse 1: 1560.

Da ein Wassergehalt von $\frac{1}{1500}$ des Gewichtes des Salzrestes bei der Salzbestimmung als unzulässig betrachtet werden musste, und da der Fehler wahrscheinlich davon herrührte, dass das basische Magniumchlorid sehr schwer allen Wasserstoff abgiebt, wurde ein Kontrollversuch ausgeführt, wo das Verhalten des Magniumchlorids beim Trocknen und Erwärmen, wenn es nicht mit anderen Salzen gemischt ist, studiert wurde. Der Versuch, der mit dem folgenden unten beschriebenen Versuch ganz analog angestellt wurde, konnte wegen eines Unfalls nicht zu Ende geführt werden, es ging doch aber deutlich hervor, dass eine wasserhaltige Lösung von Magniumchlorid beim Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des trockenen Restes während einiger Tage bei 380° C. nicht allen Wasserstoff abgiebt.

Nachdem ein Trockenkasten, im welchem durch elektrische Heizung eine Temperatur von ca. 480° C. hergestellt werden konnte, konstruirt war, wurde der nächste Kontrollversuch angestellt, der beabsichtigte das Verhalten einer Magniumchloridlösung beim Eindampfen und Trocknen des Restes bei ca. 480° C. zu studiren. Als Ausgangsmaterial wurde bei diesem Versuch Magniumoxyd benutzt, das im «Chemischen Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt» durch Glühen eines in gewöhnlicher Weise dargestellten, reinen Ammoniummagniumcarbonats $(NH_4)_2 CO_3$, $Mg CO_3$, $4 H_2 O$ hergestellt war. Vor der Abwägung der zum Versuche angewandten Magnesiamenge wurde diese in einem Platintiegel mit Deckel vor der Gasgebläselampe 3 Stunden lang geglüht (ein möglicher Magniumsulfatgehalt, vom schwefelhaltigen Gas herrührend, wird für das hier studirte Verhältniss ohne Bedeutung sein); nach kurzem Abkühlen in Exsiccator wurde die geglühte Magnesia

in ein vorher gewogenes Filterwäageglas gebracht, in welchem die Wägung und die späteren Operationen stattfanden. Der Versuch verlief einfach in der Weise, dass das Magniumoxyd nach der Wägung in Salzsäure gelöst, die Lösung im Trockenkasten mit elektrischer Heizung zur Trockne eingedampft und der trockene Rest darauf immer stärker, schliesslich 3 mal 24 Stunden bei 380° C. und darauf 32 Stunden bei 480° C., immer unter Zuleitung von reiner, trockener Luft, erhitzt wurde. Nach darauf folgender Wägung wurde der Rest in schwacher Salpetersäure gelöst, und das Chlor titirt.

Das Resultat war folgendes:

Es wurde abgewogen..... 0,88301 Gr. Mg O
 Das Gewicht des Eindampfungsrestes nach Trocknen bei 480° C., 0,88799 Gr.

Schon daraus ersieht man, dass nur wenig Chlor übrig sein konnte, deshalb wurde beim Titiren nicht die starke Silbernitratlösung gebraucht, sondern nur die schwache Silbernitratlösung und die Ammoniumrhodanidlösung; es wurden gebraucht

4,895 Gr. schwacher Silbernitratlösung und } einem Chlorgehalt von
 0,754 Gr. Ammoniumrhodanidlösung (II) } 0,00838 Gr. entsprechend.

Die Korrektion, welche deshalb von dem gefundenen Gewicht subtrahirt werden sollte, um das Magniumchlorid in Magniumoxyd umzurechnen war:

$$0,00838 \times \frac{27,453}{35,453} = 0,00649 \text{ Gr.}$$

Also: Gefundenes Gewicht:..... 0,88799 Gr.

Korrektion:..... 0,00649 —

Differenz... 0,88150 Gr.

statt... 0,88301 —

Man sieht also, dass nicht nur alles Wasser ausgetrieben ist, sondern es hat ausserdem ein Gewichtsverlust von ca. 1,5 Milligr. stattgefunden. Wovon dieser Verlust an Gewicht herrührt, lässt sich nicht bestimmt sagen, aber wahrscheinlich ist es trotz des starken Glühens vor der Wägung nicht gelungen das Magniumoxyd von jeder Spur von Kohlensäure zu befreien¹⁾. Charakteristisch ist, was in einem folgenden Abschnitt erwähnt werden soll, dass eine salzsaure Lösung von Magniumchlorid beim Eindampfen und langsamen Trocknen in einem Luftstrom erst gleichzeitig mit dem Verschwinden fast allen Chlors den Wasserstoff abgibt; die einzige Erklärung ist, dass das Magniumchlorid mit Wasser sich fast gänzlich erst in Chlorwasserstoff und basisches Magniumchlorid

¹⁾ Vergl. Marchand und Scheerer: Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50 p. 396. 1850.

zersetzt: $Mg Cl_2 + H_2 O = H Cl + Mg \overset{Cl}{OH}$, und letzteres nur bei ca. 480° C. vollständig nach der Gleichung:



Da es sich also, um eine vollständige Entwässerung des Salzrestes zu sichern, notwendig gezeigt hatte, ein Trocknen bei 480° C. 1—2 mal 24 Stunden lang anzuwenden, bot sich die Frage dar, ob eine so hohe Temperatur auf die Genauigkeit der Salzbestimmung keinen sonstigen Einfluss ausüben könnte. Von einer Verdampfung des Natriumchlorids konnte bei dieser Temperatur schwerlich die Rede sein, aber die Möglichkeit eines Zersetzens des Magniumsulfats in Magnesia und Schwefelsäureanhydrid war nicht ausgeschlossen. Der nächste Kontrollversuch beabsichtigte diese Frage aufzuklären und wurde einfach durch Abwägen von ca. 5 Gr. des oben erwähnten, krystallisierten Magniumsulfats angestellt, durch Trocknen desselben zuerst bei niederer darauf bei höherer Temperatur, schliesslich durch Erhitzen des Restes zweimal 24 Stunden lang bei 380° C. und 4 mal 24 Stunden lang bei 480° C. Als der Rest gewogen war, wurde derselbe in Wasser gelöst, dem 10 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure und ein wenig Phenolphthalein zugesetzt waren; nach Auskochen und folgendem Abkühlen zeigte es sich, dass die Lösung beim Zusatz von 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Natriumhydroxydlösung noch vollständig farblos war, während noch 1 Tropfen eine schwache rote Farbe hervorrief. Wenn dagegen 5 Gr. krystallisiertes Magniumsulfat, ohne vorausgehende Behandlung, in Wasser gelöst wurde, dem 10 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure und ein wenig Phenolphthalein zugesetzt waren, zeigte sich in Uebereinstimmung mit dem früher gefundenen Resultat, das 7 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Natriumhydroxydlösung noch keine rote Farbe hervorriefen; dies geschah erst durch Zusatz von noch 1 Tropfen. Es war also während des Trocknens Schwefelsäureanhydrid weggegangen, das 5 Tropfen $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure oder in Gewicht 0,00100 Gr. $S O_3$ entsprach.

Das gesammte Resultat des Versuches war also folgendes:

Abgewogen 5,11986 Gr. $Mg S O_4 aq$ (abs. Gewicht), was (pag. 122)	
	2,50748 Gr. $Mg S O_4$ entspricht
Nach Trocknen gefunden.....	2,50678
Korrektion für $S O_3$ Verlust	0,00100
	2,50778 —

Der Verlust an Schwefelsäureanhydrid, wovon hier die Rede ist, ist also 1 Milligr.; wenn man aber bedenkt, dass das Erhitzen bei 480° C. während dieses Versuches 4 mal 24 Stunden gedauert hat, während der Salzrest bei einer Salzbestimmung nur 2 mal 24 Stunden bei 480° C. (p. 132) getrocknet wird, und fernerhin, dass die zu diesem Versuche

angewandte Magniumsulfatmenge vielfach grösser ist als die im Salzrest bei der Salzbestimmung befindliche Magniumsulfatmenge, und endlich dass das Magniumsulfat bei diesem Versuche ganz allein und namentlich ohne beigemischte Magnesia zugegen war, welcher Stoff im Salzreste bei einer Salzbestimmung reichlich vorhanden ist, so glaube ich sagen zu dürfen, dass der Fehler, den man wegen des Zersetzens des Magniumsulfats in Magnesia und Schwefelsäureanhydrid begeht, wenn der Salzrest bei der Salzbestimmung in 2 mal 24 Stunden bei 480° C. getrocknet wird, ohne Bedeutung ist.

Endlich wurde noch ein Kontrollversuch angestellt, bei welchem abgewogene Mengen von Natriumchlorid, Magniumsulfat und Magnesia in verdünnter Salzsäure in einem vorher gewogenen Filterwägegias zusammen gelöst wurden; die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, und der Rest wurde zuerst 3 mal 24 Stunden bei 380° C. und darauf 2 mal 24 Stunden bei 480° C. erwärmt (ganz dieselben Erwärmungsverhältnisse wie bei einer wirklichen Salzbestimmung). Nachdem der Rest gewogen war, wurde er in schwacher Salpetersäure gelöst, und die Chlormenge wurde titirt.

Das Versuchsergebnis war wie folgt:

Es wurde abgewogen	4,30580 Gr. Natriumchlorid,	4,30498 Gr. trockenen <i>Na Cl</i> entsprechend
— — —	1,14777 — <i>Mg S O₄ aq</i> ,	0,56213 — — <i>Mg S O₄</i> —
— — —	0,45545 — <i>Mg O</i> ,	0,45545 — — <i>Mg O</i> —
	Zusammen...	5,32256 Gr.

Das Gewicht des Salzrestes war nach Eindampfen und Trocknen	5,29231 Gr.
Der Chlorgehalt war	2,56747 Gr.
4,30580 Gr. Natriumchlorid enthält	2,60917 —
	Differenz... 0,04170 Gr.

Die Korrektur war also $0,04170 \times \frac{27,453}{35,453} =$	0,03229 —
	Zusammen... 5,32460 Gr.
	statt... 5,32256 —
	Differenz... 0,00204 Gr.

welche Differenz im Verhältniss zu der ganzen Salzmenge 1: ca. 2600 beträgt.

Wenn Rücksicht darauf genommen wird, wie viele Fehlerquellen ein Versuch wie letzterer oben beschriebener Kontrollversuch in sich schliesst (die bei früheren Versuchen gefundene Zusammensetzung der drei angewandten Stoffe, die Abwägung der drei Stoffe, die Wägungen des Filterwägegias vor und nach dem Eindampfen und Trocknen und endlich die Fehlerquelle, welche die Methode selbst enthält), muss man einräumen, dass die erzielte Uebereinstimmung, wenn auch nicht ausgezeichnet, so doch leidlich gut ist.

Obgleich ich sehr bedauere, dass die Zeit nicht erlaubt hat, durch andere Kontrollversuche derselben Art wie gerade beschrieben die Genauigkeit der Methode weiter festzustellen, glaube ich doch sagen zu dürfen, dass eine Salzbestimmung, welche auf die im folgenden Abschnitt beschriebene Weise ausgeführt wird und also kaum so viele Fehlerquellen als der gerade beschriebene Kontrollversuch enthält, ein ebenso gutes Resultat als dieser geben wird, so dass die Abweichung der gefundenen Salzmenge von der wirklichen Salzmenge, wie sie oben definiert ist, sicher auf höchstens $\frac{1}{2000}$ des Gewichtes der ganzen Salzmenge geschätzt werden kann.

3. Die zu den endlichen Versuchen angewandte Salzbestimmungsmethode.

Um nicht später die Darstellung zu unterbrechen werde ich, ehe ich die Methode selbst erwähne, die beim Eindampfen des Meerwassers und beim Trocknen des Salzrestes angewandten Apparate beschreiben.

Wenn das Eindampfen in einem Porzellantiegel vorgenommen wurde, wurde derselbe gewöhnlich auf ein Kupferwasserbad mit Porzellanringen gebracht, und die Heizung fand, um dem schwefelhaltigen Gase zu entgehen, durch reinen Wasserdampf statt, welcher durch Kochen destillirten Wassers in einem grossen kupfernen Kessel entwickelt und durch eine isolirte Leitung in die benutzten Wasserbäder geleitet wurde. Selbstverständlich wurde der Tiegel während der Eindampfung vor Staub und ähnlichem geschützt, indem man über denselben einen der von V. MEYER und TREADWELL konstruirten Trichter¹⁾ aufstellte.

Wenn die Eindampfung in einem Filterwäageglas vorgenommen wurde, oder wenn der Salzrest über 100° C. erwärmt sein sollte, wurden einige durch Elektrizität geheizten Trockenkasten benutzt; von solchen Trockenkasten gab es 3, welche so eingerichtet waren, dass sich leicht Temperaturen

von ca. 30° C. bis ca. 150° C. in dem einen
von ca. 100° C. bis ca. 380° C. in dem zweiten

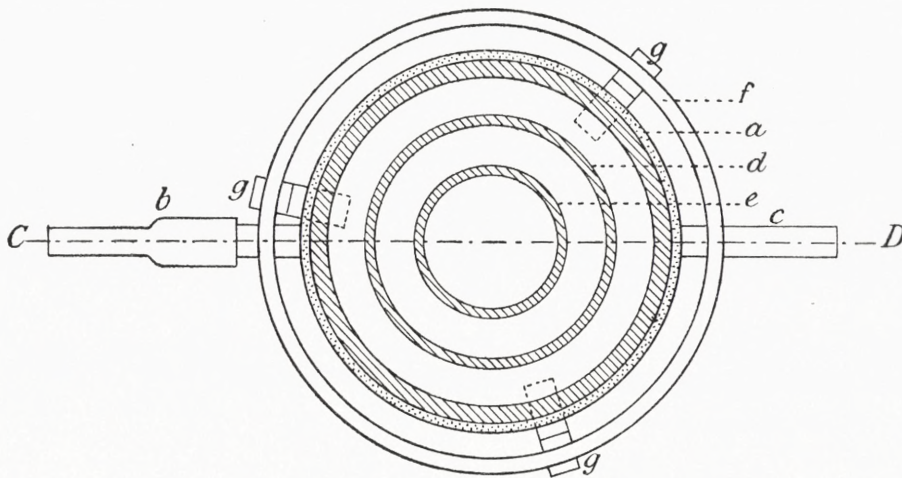
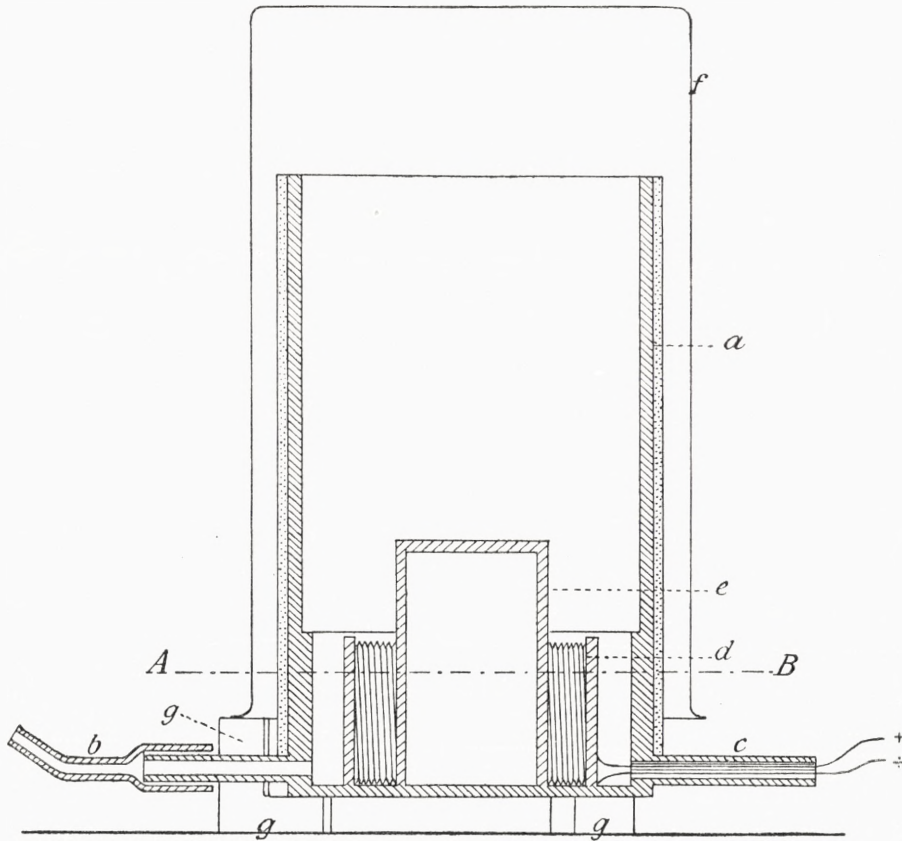
und eine ziemlich konstante Temperatur von ca. 480° C. in dem dritten hervorbringen liessen.

Beigefügte Skizze zeigt die Einrichtung eines der 3 Trockenkasten, die alle nach demselben Prinzip konstruirt waren; die angewandten Porzellangefässe wurden mit grösster Liebenswürdigkeit von der «Königlichen Porzellanfabrik» hergestellt, welcher ich hiermit meinen besten Dank abstatte.

Der Trockenkasten bestand aus einem mit Asbest bekleideten unten verschlossenen oben offenen Porzellancyliner (a), der unten mit zwei Röhren versehen war, von welchen

¹⁾ Berichte Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. 16 p. 3000. 1883.

Schnitt C-D.



Schnitt A-B.

Fig. 18.

die eine als Zuleitungsröhre für einen Strom reiner trockener Luft diente, während die andere die zwei Platindrähte enthielt, durch welche der elektrische Strom zu- und abgeführt wurde (der eine Draht lag in einer dünnen Glasröhre, der andere lag frei in der Porzellanröhre, die übrigens ganz mit Gips gefüllt war). Die Platindrähte, durch welche der Strom ging, waren um einen niedrigen, mit zahlreichen Einschnitten versehenen, oben und unten offenen Porzellancylinder (*d*) gewickelt, in dessen Mitte ein Thoneylinder (*e*) angebracht war; auf letzterem stand endlich ein grosser Porzellantiegel, in welchem der zu erhaltende Gegenstand, z. B. das Filterwägegglas, seinen Platz hatte. Wenn der Gegenstand hineingebracht war, wurde der ganze Cylinder (*a*) mit einem grossen Becherglas (*f*) bedeckt, das wie der Trockenkasten auf Porzellanblöcken (*g*) von der auf der Zeichnung abgebildeten Gestalt ruhte. Die Luftcirculation im Trockenkasten war ausgezeichnet, indem die kalte reine Luft von unten über den warmen Platindraht eingepresst wurde, von da aufwärts um den zu erwärmenden Gegenstand und endlich an den Wänden des Becherglases abwärts stieg. Durch Zuleitung eines schwächeren oder stärkeren elektrischen Stroms konnte die Temperatur in dem ersten und zweiten Kasten regulirt werden, und nur im dritten Trockenkasten, in welchem eine Temperatur von 480° C. erzielt werden sollte, war es notwendig noch einen Platindraht anzuwenden, welcher dann um den Cylinder *e* gewickelt war. Es wurde ein Strom von 110 Volt Spannung angewandt, und die Platindrähte waren in diesem dritten Trockenkasten so dick und so lang, dass die Stromstärke 8—9 Ampère war, wenn der Draht kalt war, aber 5—6 Ampère, wenn der Draht und die Umgebung warm waren. Während Abdampfungen bei niedriger Temperatur wurden die Wasserdämpfe auf der inneren Seite des Becherglases verdichtet und liefen auf die Tischplatte hinab, auf welcher der Trockenkasten stand; bei höherer Temperatur dagegen diente die warme Luftschicht zwischen dem Becherglas und dem Porzellancylinder als eine gut isolirende Schicht. Doch war es notwendig, um Temperaturen von 300° C. und darüber zu erzielen, noch besser zu isoliren, was auch geschah, indem man das Becherglas mit einem grossen Mantel mit doppelter Wand umgab, welcher aus dünnem Eisenblech gemacht und zwischen den Wänden mit Asbest vollständig gefüllt war.

Die Salzbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Das Meerwasser wurde auf dieselbe Weise und mit derselben Genauigkeit als unter der Chlorbestimmung (p. 98) erwähnt abgewogen. Nach der Abwägung befand sich das Meerwasser, dessen Menge je nach dem Salzgehalt von 150—800 cc. variierte, in konischen Kolben aus Jenaer Glas, welche vor dem Gebrauch mehrmals und längere Zeit mit destillirtem Wasser ausgekocht waren um von der gläsernen Oberfläche zu lösen, was mit Wasser gelöst werden konnte. Das Meerwasser wurde mit 10 cc. 5%haltiger, reiner Salzsäure gesäuert, und darauf wurde zuerst das Meerwasser, dann das zum Abwaschen des Kolbens benutzte Waschwasser in einem Porzellantiegel, welcher ungefähr 100 cc.

fasste und vorher mit verdünnter Salzsäure gut ausgekocht war, zu ca. 50 cc. auf Wasserbad eingedampft. Nach Abkühlung bis ungefähr 50° C. wurde 10 cc. frisch hergestelltes, fast gesättigtes Chlorwasser zugesetzt, dann $\frac{1}{2}$ Stunde vorsichtig erhitzt, bis jeder Chlorgeruch vertrieben war, darauf wurde wieder auf ungefähr 50° C. abgekühlt und 10 cc. Chlorwasser zugesetzt. Wenn das Chlor durch vorsichtiges Erwärmen um Spritzen zu vermeiden vollständig ausgetrieben war, wurde wieder stärker erwärmt und das Eindampfen fortgesetzt, bis der Inhalt des Tiegels eine breiartige Masse bildete. Bei längerem Erwärmen konnte wol noch Wasser verflüchtigt werden, die Verdampfung verlief aber langsam, und die Salzmasse war geneigt an den Wänden des Tiegels hoch hinauf zu kriechen.

Die breiartige Masse wurde darauf aus dem Tiegel in ein vorher genau abgewogenes Filterwägelglas (ein entsprechendes Filterwägelglas als Tara, Doppelwägen u. s. w.) gebracht, dessen Stöpsel dicht zugeschliffen war, aber doch mit einer kleinen Ritze versehen, welche den Durchgang der Luft gestattete, so dass man sicher sein konnte denselben Luftdruck innerhalb als ausserhalb des Filterwägelglases zu haben. Natürlich musste man Sorge tragen, dass bei dieser Ueberführung der Salzmasse vom Tiegel zum Filterwägelglas nichts verloren ging. Erst wurde das grösstmögliche Quantum der breiartigen Masse mit Hilfe eines Platinspatels ins Filterwägelglas hinübergebracht, das in einer Porzellanschale stand; darauf wurde der Tiegel wiederholt mit ein wenig destillirtem Wasser gewaschen, und dieses Waschwasser wurde auch in das Filterwägelglas gegossen, endlich wurde der Tiegel sowol auswendig als inwendig mit heissem destillirtem Wasser in einer Porzellanschale gewaschen und auch dieses Waschwasser wurde in das Filterwägelglas gegossen. Auf diese Weise gelang es alles in das Filterwägelglas zu bringen und den Tiegel vollständig rein zu waschen, ohne dass das Filterwägelglas, das ca. 80 cc. fasste, mehr als $\frac{3}{4}$ gefüllt wurde; schliesslich wurden der Platinspatel, der Tiegel und die beiden zur Operation benutzten Porzellanschalen sowie auch die Aussenseite des Filterwägelglases mit ein wenig ganz schwacher Salpetersäure gewaschen, und als Beweis, dass die Operation geglückt war, durfte in der gewonnenen, salpetersauren Flüssigkeit mit Silbernitratlösung kein Chlor nachgewiesen werden. Die Operation verlief immer in befriedigender Weise, bisweilen musste jedoch notirt werden «äusserst schwache Spur von Chlor», aber niemals «wägbare Mengen Chlor».

Die Eindampfung der im Filterwägelglas befindlichen Masse fand in dem Trockenkasten statt, der die niedrigste Temperatur geben konnte, und unter beständiger Zuleitung reiner trockener Luft und bei einer so niedrigen Temperatur dass die Flüssigkeit nie zu kochen anfang. Bei diesem Eindampfen geschah es bisweilen, wenn der Salzrest sehr gross war, dass während des Eindampfens das Salz an den Wänden des Glases so hoch hinaufkroch, dass es nahe daran war, den für den Stöpsel geschliffenen Teil zu erreichen; es zeigte sich dann zweckmässig die ganze Salzmasse mit einem Platinspatel niederzuschaben, den

gleichen Rauminhalt reinen destillirten Alkohol zuzusetzen, den Spatel zu waschen und wieder vorsichtig einzudampfen; auf diese Weise konnte das Kriechen des Salzes gehemmt werden, und die äusserst kleinen Mengen verkohlten Produkte, welche bisweilen nach dem Trocknen des Salzrestes bei 480° C. und folgender Lösung in schwacher Salpetersäure beobachtet werden konnten und vielleicht vom Alkoholzusatz herrührten, waren kaum wägbare, jedenfalls zu klein um bedeutende Fehler geben zu können.

Wenn die Eindampfung zu Ende war und der Salzrest anscheinend trocken war, wurde dem Filterwägeglasthe Deckel halb aufgesetzt, worauf die Temperatur im Trockenkasten allmählich bis ca. 150° C. gesteigert wurde, bei welcher Temperatur der Salzrest 24 Stunden getrocknet wurde. Nach passendem Abkühlen wurde das Filterwägeglasthe, immer mit halb aufgesetztem Deckel, in den zweiten Trockenkasten gestellt, und blieb hier bei ca. 380° C. 2mal 24 Stunden stehen um endlich in dem dritten Trockenkasten bei ca. 480° C. 2mal 24 Stunden getrocknet zu werden. Nach dem letzten Trocknen wurde der Deckel ganz auf das noch heisse Filterwägeglasthe gesetzt, worauf das Filterwägeglasthe und der Tiegel, in welchem es im Trockenkasten gestanden hatte, in einen Exsiccator gebracht wurde, sobald das Glas so abgekühlt war, dass es aus dem Trockenkasten herausgeholt werden konnte, ohne dass ein Zerspringen wegen plötzlicher Abkühlung zu befürchten war. Nach vollständiger Abkühlung im Exsiccator wurde genau gewogen, indem das Tarafilteiwägeglasthe, um von anklebender Feuchtigkeit befreit zu werden, voraus erwärmt und dann in Exsiccator abgekühlt worden war. Nachdem das Filterwägeglasthe eine Stunde auf der Wage gestanden hatte, wurde die erste Wägung ausgeführt, worauf die zwei Filterwägeglasthe umgetauscht wurden, und 1/2 Stunde später wurde wieder gewogen. Die Doppelwägung war damit zu Ende, aber um der Kontrolle willen wurde doch nach dem Verlauf noch einer Stunde auf dieselbe Weise gewogen, und endlich fand die dritte Doppelwägung am folgenden Tage statt. Daraus ging hervor, dass der sehr hygroskopische Salzrest, nachdem er bis zum nächsten Tage auf der Wage gestanden hatte, immer wägbare an Gewicht (von 0,19 bis 1,13 Milligr.) zugenommen hatte, ja selbst zwischen der ersten und der zweiten Wägung war gewöhnlich eine kleine Gewichtszunahme zu erkennen, welche doch nur in einzelnen Fällen eine Grösse von 0,20 Milligr. erreichte, gewöhnlich aber nicht 0,10 Milligr. betrug. Der Gewichtsunterschied zwischen erster und zweiter Doppelwägung wurde als eine zwar nur annähernd richtige Korrektur der während des Wägens aufgenommenen Feuchtigkeit benutzt und wurde deshalb beim Ausrechnen des Gewichtes des Salzrestes von der bei der ersten Wägung gefundenen Wert des Salzgewichtes subtrahirt.

Nach der letzten Wägung des Filterwägeglasthe wurde der Salzrest in ganz schwacher Salpetersäure gelöst, und die Lösung wurde in eine konische Kochflasche gegossen; nach Auswaschen des Filterwägeglasthe mit Wasser wurde durch wiederholte Behandlung mit

schwacher Salpetersäure und Prüfung mit Silbernitratlösung kontrollirt, ob alles gelöst und das Filterwägelglas rein gewaschen war. Endlich wurde in der gewonnenen salpetersauren Lösung der Chlorgehalt auf dieselbe Weise wie in einer wirklichen Meerwasserprobe bestimmt, wonach die nötigen Daten zur Ausrechnung des Salzgehaltes der vorliegenden Meerwasserprobe vorhanden waren, indem vorausgesetzt ist, dass der Chlorgehalt bekannt war.

An diese Beschreibung der Methode sollen nur einige Bemerkungen geknüpft werden. Man könnte befürchten, dass beim Eindampfen im Porzellantiegel Stoffe der Tiegeloberfläche gelöst werden könnten, wie man sich auch denken könnte, dass das zum Auswaschen des Kolbens oder des Tiegels benutzte Wasser, die beim Säuern benutzte Salzsäure oder das angewandte Chlorwasser nicht flüchtige Stoffe enthielt, welche in der Salzbestimmung einen bedeutenden Fehler geben könnten. Dass dies nicht der Fall ist, und dass der Fehler, der natürlich auf diese Weise eingeführt wird, nur ganz gering ist, wurde durch einige Kontrollversuche bewiesen. Beim ersten Versuch wurden auf gewöhnliche Weise in einem Tiegel 150 cc. destillirtes Wasser + 10 cc. der zum Säuern angewandten Salzsäure + 20 cc. des zu den Versuchen angewandten Chlorwassers zu einem kleinen Rauminhalt eingedampft, der in ein vorher genau gewogenes Filterwägelglas gegossen wurde, worauf eine Eindampfung zur Trockne und folgendes Trocknen bei 380° C. stattfand. Die Gewichtszunahme des Filterwägelglases war bei diesem Versuch, wo dieselben Mengen destillirten Wassers, Salzsäure und Chlorwassers als bei einem gewöhnlichen Versuch angewandt wurden, nur 0,00017 Gr. oder im Verhältniss zum Gewicht des bei den gewöhnlichen Versuchen gewogenen Salzrestes (ca. 4 Gr.): 1 : ca. 23000. Bei dem zweiten Versuch wurden auf dieselbe Weise 650 cc. destillirtes Wasser, 20 cc. Salzsäure und 50 cc. Chlorwasser eingedampft, und die Gewichtszunahme war 0,00109 Gr., also ein wenig grösser als beim ersten Kontrollversuch, selbst wenn die angewandten grösseren Mengen in Betracht genommen werden.

Während es also anzunehmen war, dass bedeutende Gewichtsmengen nicht flüchtiger Bestandteile dem Salzrest weder durch das destillirte Wasser, die Salzsäure oder das Chlorwasser, noch durch die Einwirkung der Flüssigkeit auf den Porzellantiegel zugeführt wurden, zeigte das Aussehen der Filterwägelgläser nach dem Gebrauch gleich, dass die innere Oberfläche von der salzsauren Flüssigkeit stark angegriffen worden war. Das Gewicht der Filterwägelgläser erwies sich auch nach dem Gebrauch immer kleiner; gewöhnlich war die Gewichtabnahme einige Milligr., konnte doch aber 7 Mgr. erreichen. Diese Auflösung der Bestandteile des Glases giebt doch bei der Salzbestimmung zu keinem Fehler Anlass, wenn die Salzmenge wie oben angegeben definirt wird; denn die Silikate der Glasmasse, welche gelöst werden, werden in den Salzrest als Kieselsäureanhydrid und Chloride aufgenommen, und insofern wird dem Salzrest ein grösseres Gewicht zugeführt als dem Glase genommen wird; der Unterschied aber, der als der Gewichtsunterschied zwi-

schen der gebildeten Chloridmenge und der damit äquivalenten Oxydmenge ausgedrückt werden kann, wird genau dadurch ausgeglichen, dass die Korrektion, die wegen der beim Trocknen stattgefundenen Umbildung der Chloride in Oxyde (pag. 116 Anm.) zum Salzrest addirt werden soll, in entsprechendem Grad kleiner wird.

Zu weiterer Orientirung werde ich hier die wichtigsten Werte eines einzelnen Versuches (Meerwasserprobe Nr. 9) anführen:

Absolutes Gewicht des abgewogenen Meerwassers	158,0746 Gr.
Gewicht der Salzmenge bei 14° C. und 778 mm. Druck	
erste Doppelwägung	2,79622 Gr. } 0,00012
zweite — (1 Stunde später)	2,79634 - }
dritte — (18 Stunden später)	2,79740 - }
Korrektion für Aufnahme von Feuchtigkeit ÷ 0,00012 Gr.	
Korrektion für den Auftrieb + 0,00118 -	
Absolutes Gewicht der Salzmenge	2,79728 Gr.
Also enthält 1 Kilo (im Vacuum gewogen) des untersuchten Meerwassers eine für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigirte Salzmenge (im Vacuum gewogen) von	17,69595 Gr.
Nach Lösung des Salzrestes in schwacher Salpetersäure wurde in der Lösung eine Chlormenge von.....	1,416577 Gr. gefunden
was für 1 Kilo Meerwasser.....	8,96144 Gr. Cl sein würde
Die Meerwasserprobe Nr. 9 enthält indessen in	
1 Kilo (s. Tabelle V pag. 111).....	10,41027 Gr. Cl
Differenz	1,44883 Gr. Cl
Die zum gefundenen Salzgewicht zu addirende Korrektion ist deshalb:	
$1,44883 \text{ Gr.} \times \frac{Cl_2 - O}{Cl_2} = 1,44883 \times \frac{54 \cdot 906}{70 \cdot 906} =$	1,12190 Gr.
Demgemäss enthält 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) eine Salzmenge (im Vacuum gewogen) von 18,818 Gr. (18,81785 Gr.)	
In der folgenden Tabelle VIII sind die auf diese Weise ausgeführten Salzbestimmungen zusammengestellt.	

B. Anhang.

Ich habe oben mehrmals auf das charakteristische Verhältniss aufmerksam gemacht, dass eine Lösung von Magniumchlorid bei Eindampfen und allmählichem Trocknen in

Tabelle VIII. Salzbestimmungen.

Nummer des angewandten Meerwassers	Nummer der Versuche	Gewicht (im Vacuum) der abgewogenen Menge Meerwasser	Gewicht (im Vacuum) des daraus gewonnenen, für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigierten Salzrestes	4 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) enthält deshalb eine für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigierte Salzmenge	Die im gewogenen Salzrest nach Lösung in schwacher Salpetersäure gefundene Chlormenge (im Vacuum gewogen)	In 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) würde man deshalb eine Chlormenge (im Vacuum gewogen) finden	In 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) findet sich (p. 114) eine Chlormenge (im Vacuum gewogen)	Differenz	Korrektion	Die Salzmenge S (im Vacuum gewogen) in 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen)
		Gr.	Gr.	A	Gr.	a	b	$b-a$	Gr.	$A+a$ Gr. ¹⁾
Nr. 32	1	829·0844	2·10059	253363	1·056964	1·27485	1·47362	0·19877	0·15392	2·688
Nr. 33	2	835·3895	4·18640	5·01131	2·315671	2·52806	2·92740	0·39934	0·30923	5·321
Nr. 30	3	514·3552	7·10726	13·81781	3·615957	7·03008	8·08881	1·05873	0·81983	14·634
do.	4	508·8944	7·03163	13·81746	3·581848	7·03849	do.	1·05032	0·81331	14·6308
Nr. 9	5	158·0746	2·79728	17·69595	1·416577	8·96144	10·41027	1·44883	1·12190	18·818
Nr. 10	6	159·0648	3·47288	21·83312	1·761049	11·07126	12·84221	1·77095	1·37133	23·204
Nr. 25	7	142·6364	3·88424	27·23176	1·967813	13·79601	16·02314 ²⁾	2·22713	1·72458	28·956
Nr. 2	8	138·0840	4·55661	32·99882	2·312402	16·74634	19·41698 ²⁾	2·67064	2·06801	35·067
Nr. 3	9	147·1113	4·90101	33·31498	2·489209	16·92058	19·59106 ²⁾	2·67048	2·06788	35·383
Nr. 23	10	111·3923	4·21199	37·81223	2·136318	19·17833	22·23709	3·05876	2·36555	40·181

¹⁾ Hervorhebung der letzten Zahl bedeutet, dass diese erhöht ist.

²⁾ Korrigierter Wert des Chlorgehaltes (p. 27).

Tabelle IX.

Nummer des angewandten Meerwassers	Salzbestimmung (der Salzrest bei einer Maximumtemperatur von 380° C. getrocknet)															
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.						
	Gewicht (im Vacuum) der abgewogenen Menge Meerwasser	Gewicht (im Vacuum) des daraus gewonnenen für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigirten Salzrestes	1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) enthält also eine für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigirte Salzmenge	Die im gewogenen Salzrest nach Lösung in schwacher Salpetersäure gefundene Chlormenge (im Vacuum gewogen)	In 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) würde man also eine Chlormenge (im Vacuum gewogen) finden	In 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen) findet sich (p. 111) eine Chlormenge (im Vacuum gewogen)	Differenz	Korrektion a $= (b-a) \frac{54.906}{70.906}$	Die Salzmenge R (im Vacuum gewogen) in 1 Kilo Meerwasser (im Vacuum gewogen)	1 Kilo Meerwasser enthält eine für Verlust an Chlorwasserstoff nicht korrigirte Salzmenge	nach Trocknen bei 380° C. B (s. vierte Kolonne dieser Tabelle)	nach Trocknen bei 480° C. A (s. Tabelle VIII fünfte Kolonne)	Differenz	Korrektion $\beta = (B-A) \frac{H_2O}{2HCl} = (B-A) \frac{18.000}{72.912}$	Die korrigirte Salzmenge	Die Salzmenge S (Trocknen bei 480° C., s. Tabelle VIII letzte Kolonne)
Nr. 32	810.6439	2.07476	2.55940	1.053453	1.29963	1.47362	0.17409	0.13481	2.6942	2.55940	2.53363	0.02577	0.0064	2.688	2.688	
Nr. 33	845.6631	4.31266	5.09974	2.220646	2.62592	2.92740	0.30148	0.23346	5.3332	5.09974	5.01131	0.08843	0.0218	5.311	5.321	
Nr. 9	158.1191	2.84626	18.00074	1.464724	9.26343	10.41027	1.14684	0.88805	18.8888	18.00074	17.69595	0.30479	0.0733	18.814	18.818	
do.	158.4146	2.85257	18.00699	1.469030	9.27332	do.	1.13695	0.88040	18.8874	18.00699	17.69595	0.31104	0.0768	18.811	do.	
Nr. 10	158.9025	3.51968	22.14993	1.807855	11.37714	12.84221	1.46507	1.13448	23.2844	22.14993	21.83312	0.31681	0.0782	23.206	23.204	

) Hervorhebung der letzten Zahl bedeutet, dass diese erhöht ist.

einem Luftstrom erst allen Wasserstoff abgibt, wenn fast alles Chlor weggegangen ist, wahrscheinlich weil ein basisches Magniumchlorid $Mg < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}$ gebildet wird, das erst bei ca. $480^{\circ} C.$ vollständig in $Mg O$ und $H Cl$ zersetzt wird. Es geht auch aus den im vorhergehenden beschriebenen Kontrollversuchen hervor, dass die hauptsächlichsten der übrigen Bestandteile des Meerwassers, Natriumchlorid und Magniumsulfat, schon bei ca. $380^{\circ} C.$ vollständig entwässert werden. Der Fehler, der an einer Reihe Salzbestimmungen haftet, welche ganz wie oben beschrieben ausgeführt wurden, nur mit dem Unterschied, dass der Salzrest nur bei ca. $380^{\circ} C.$ (pag. 123) getrocknet wurde, besteht deshalb ausschliesslich darin, dass der Salzrest noch etwas basisches Magniumchlorid enthält, das sich bei fortgesetztem und stärkerem Erhitzen in eine entsprechende Menge Magnesia und freien Chlorwasserstoff zersetzen würde.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass zwei Proben desselben Meerwassers durch einerlei Eindampfen Salzreste geben werden, welche dieselben Bestandteile in demselben Verhältniss enthalten, muss man auch annehmen, dass ein bei $380^{\circ} C.$ getrockneter Salzrest durch weitere Erwärmung bei $480^{\circ} C.$ eine Salzmenge von verhältnissmässig demselben Gewicht geben muss, als eine andere Probe desselben Meerwassers durch Eindampfen und Trocknen auf gewöhnliche Weise bei $480^{\circ} C.$ giebt. Es kam mir interessant vor zu untersuchen, ob diese Voraussetzungen wenigstens annähernd richtig waren, und ich habe deshalb für die Meerwasserproben, für welche Salzbestimmungen sowol mit Trocknen bei $380^{\circ} C.$ als höchster Temperatur als mit Trocknen bei $480^{\circ} C.$ vorliegen, eine Berechnung nach folgendem Prinzip vorgenommen: Die Differenz zwischen dem Gewicht des bei $380^{\circ} C.$ getrockneten Salzrestes (stets in 1 Kilo Meerwasser berechnet) und dem Gewicht des bei $480^{\circ} C.$ getrockneten wird als Chlorwasserstoff berechnet, der noch ausgetrieben werden soll, ehe der bei $380^{\circ} C.$ getrocknete Salzrest als trocken d. h. frei von Wasserstoff betrachtet werden kann, und die mit dieser Chlorwasserstoffmenge äquivalente Wassermenge muss deshalb von der Salzmenge, die auf gewöhnliche Weise aus dem Gewicht des Salzrestes nach Trocknen bei $380^{\circ} C.$ und aus folgender Chlorbestimmung des Restes berechnet ist, subtrahirt werden um die thatsächliche Salzmenge zu geben.

Die Hauptwerte der Berechnung und das Resultat derselben sieht man aus beigefügter Tabelle (IX), in deren letzter Kolonne die wirklichen bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen gefundenen Salzmenge zum Vergleich mit den durch Berechnung gefundenen angeführt sind.

Es geht aus der Tabelle hervor, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten der Salzmenge sogar besonders gut ist.

IV.

Volumenausdehnung des Seewassers.

Von

Carl Forch.

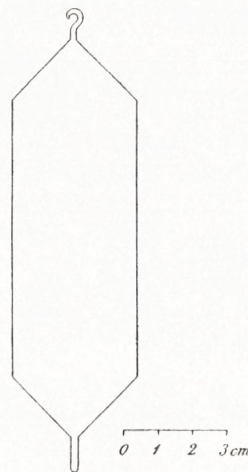
Als Methode zur Bestimmung der Volumausdehnung war die Methode des Auftriebes gewählt worden. Das hierzu angeschaffte Inventarium umfasste:

- 1) eine Bunge'sche kurzarmige Wage;
- 2) einen Senkkörper aus Platin-Iridium;
- 3) ein in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteiltes Thermometer aus Borosilikatglas 59^{III}, welches mit dem schon erwähnten Fernrohr mit Okularmikrometer abgelesen wurde;
- 4) das Gefäss zur Aufnahme des Seewassers und die Temperaturbäder.

Der Senkkörper.

Derselbe war von Heraeus in Hanau aus einer Platin-Iridium Legierung, welche 10 % Iridium enthält, hergestellt worden; er hatte die nebenstehend angegebene Form. Sein Gewicht betrug 119·8665 gr.; da er etwa 125 cm.³ Volum hatte, musste er noch mit zwei Ringen aus dickem Platindraht beschwert werden, um auch in Seewasser von 1·04 spezifischem Gewicht unterzusinken. Er hatte mit diesen Ringen ein Gewicht von 134·4058 gr. und in Wasser von 20°·224 C. ein solches von 11·3471 gr. Es war im Gegensatz zu den gewöhnlich benutzten Glassenkkörpern ein solcher von Metall gewählt worden, um einen raschen Temperaturübergang von der Flüssigkeit zum Senkkörper zu bewirken; ausserdem musste die Metallmasse als guter Wärmeleiter ausgleichend zwischen den einzelnen Flüssigkeitsschichten wirken.

Um zu entscheiden, ob Schwankungen des Luftdruckes eine merkliche Veränderung im Volum des Senkkörpers hervorzurufen befähigt waren, musste der äussere Druckkoeffizient desselben bestimmt werden. Es wurde dazu aus einem cylindrischen dickwandigen Glasgefäss mit einer Kapillaren, die



mit Hilfe einer dicken Metallplatte aufgekittet werden konnte, ein geeignetes Piézometer hergestellt und die Volumänderungen für messbare Druckänderungen bestimmt und zwar einmal, wenn das Glasgefäss nur Wasser, ein anderesmal, wenn es ausserdem noch den Senkkörper enthielt. Man erhielt so die Volumänderung des letzteren minus der Änderung eines gleich grossen Volums Wasser und konnte daraus mit hinreichender Genauigkeit den äusseren Druckkoeffizienten des Senkkörpers ableiten.

In dem Glasgefäss bewirkte eine Druckzunahme von 1 mm. Quecksilber, wenn es nur mit Wasser gefüllt war, eine Volumzunahme von 0.054 mm.^3 , wenn es ausserdem den rund 125 cm.^3 fassenden Senkkörper enthielt, eine solche von 0.093 . Auf diesen allein kam also eine Änderung von $0.039 \frac{\text{mm.}^3}{\text{mm. Hg}}$. Da ein gleiches Volum Wasser um $0.007 \frac{\text{mm.}^3}{\text{mm. Hg}}$ komprimiert wird, beträgt der wahre Druckkoeffizient des Senkkörpers $0.046 \frac{\text{mm.}^3}{\text{mm. Hg}}$. Es würde also eine im Verlauf eines Versuches auftretende Barometerschwankung von 2 mm. das gemessene Volum erst um $0.1/125000$ falsch werden lassen.

Nach Angabe des Verfertigers war der Senkkörper, als er geschlossen wurde, glühend; man kann also annehmen, dass bei Zimmertemperatur in demselben noch ein Druck von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Atmosphäre herrscht. Es würde mithin bei der Erwärmung von 0° auf 30° eine Druckänderung von etwa 2 cm. Quecksilber auftreten. Die Wärmeausdehnung des Hohlkörpers muss also eine scheinbar grössere sein, als die eines Vollkörpers wäre. Dieselbe wurde aus der scheinbaren Ausdehnung von destillirtem Wasser, dessen spezifisches Gewicht mit dem Senkkörper in der üblichen Weise gemessen wurde, berechnet. Als grundlegend wurden die Werthe der Dichte des Wassers nach den Beobachtungen von Thiesen, Scheel und Diesselhorst¹⁾ angenommen.

Die Ausdehnung des Senkkörpers ergab sich für die folgenden bei der Berechnung der Seewasserausdehnung gebrauchten Intervalle:

$$\begin{aligned} &\text{von } 0^\circ \text{ bis } 20^\circ \text{ zu } 26.3 \times 10^{-6} \\ &\text{— } 10^\circ \text{ — } 20^\circ \text{ — } 26.4 \\ &\text{— } 20^\circ \text{ — } 30^\circ \text{ — } 26.5 \end{aligned}$$

Die Werthe sind um ein wenig grösser und zeigen eine geringere Abhängigkeit von der Temperatur, als sich nach den Beobachtungen von Fizeau²⁾ an einer gleich zusammengesetzten Legierung erwarten liess.

¹⁾ Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie **60**. 349. 1897. — Die geringen Änderungen bei der definitiven Berechnung der Werthe für die Wasserausdehnung gegenüber den zuerst gegebenen kommen nicht in Betracht. Siehe: Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg. Band III. Berlin 1900 bzw. Beiblätter zu den Annalen der Physik **25**. 13. 1901.

²⁾ Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences. t. **62**. 1001 und 1133, 1865 bzw. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie **128**. 579. 1866.

Das Thermometer. — Die Bäder.

Das von Richter — Berlin gelieferte Thermometer aus Borosilikatglas 59^{III} war ein Stabthermometer mit einem Gefäss von 60 mm. Länge und 4 mm. Durchmesser. Die mittlere Gradlänge betrug 8·107 mm. Es wurde bezüglich der Teilfehler auf einer mit Mikroskop versehenen Längenteilmaschine untersucht und hierbei wurden einmal die Abstände der vollen 5 Grad-Striche von einander gemessen, zum andern noch sämtliche Striche, welche jemals bei den spezifischen Gewichtsbestimmungen überhaupt benutzt werden konnten, kontrollirt und zwar alle Striche von $-5^{\circ},0$ bis $+0^{\circ},6$; von $3^{\circ},5$ bis $5^{\circ},6$; von $9^{\circ},5$ bis $10^{\circ},6$; von $14^{\circ},3$ bis $15^{\circ},7$ etc. bis $35^{\circ},6$.

Zur Bestimmung des Kalibers wurden zwei getrennte Reihen, die eine zu Beginn, die andere am Schluss der Messungen durchgeführt; über deren Übereinstimmung siehe Seite 150. Die Messung der Länge des abgetrennten Fadens geschah auf der oben erwähnten Teilmaschine. Die eine Kalibration wurde mit einem Faden von etwa $5^{\circ},4$ Länge, die andere mit einem solchen von $3^{\circ},4$ durchgeführt.

Der Nullpunkt wurde öfters kontrollirt und eine geringe regelmässige Erhöhung desselben entsprechend dem noch geringen Alter des Thermometers gefunden. Da das Thermometer nur bis 36° geht, also eine direkte Bestimmung des Siedepunktes nicht erlaubt, wurde es bei konstanter Zimmertemperatur (ca. 25°) mit einem Tonnelotschen Normalthermometer aus verre dur verglichen, dessen Konstanten im Bureau international des poids et mesures zu Breteuil mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{1000}^{\circ}$ bestimmt waren. Die im Folgenden gegebenen Temperaturen beziehen sich mithin auf die Skala des Wasserstoffthermometers.

Das Seewasser befand sich in einem cylindrischen Glasgefäss von 7·5 cm. Durchmesser und 18·5 cm. Höhe. Dasselbe war oben durch einen breiten Glasschliff, in dessen Decke Rohrstützen eingesetzt (geblasen) waren, verschlossen. Der eine derselben — jener, durch welchen der Aufhängedraht des Senkkörpers geführt war — sass centrisc, die andern zwischen dem Mittelpunkt und dem Rande. Die letzteren dienten zur Aufnahme des Thermometers, eines Mahlkeschen Fadenthermometers¹⁾ zur Bestimmung der Korrektion des herausragenden Fadens, des Rührers sowie einer kleinen Arretiervorrichtung für den Senkkörper. Die bei der Füllung benutzten Stützen wurden während der Beobachtung durch Korke verschlossen; über die Thermometer war an der Stelle, an der sie in die Stützen eingesteckt waren, ein Schlauch übergeschoben zur Abdichtung, sodass eine Verdunstung nur an den Punkten möglich war, wo eine solche sich nicht umgehen liess.

Dieses Gefäss sass in einem grossen doppelwandigen Dewarschen Gefäss, zwischen

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde, Band 13; 58—62. 1893.

beiden war Wasser als Bad und zwar so hoch, dass die Rohrstützen noch etwa 1 bis 2 cm. von ihm bedeckt waren. Das Dewarsche Gefäss befand sich wiederum in einem grossen rechtwinkligen Holztrug, der etwa 20 Liter Wasser fasste. Derselbe hatte vorn eine Glaswand, um die Übersicht zu ermöglichen. In dem äusseren Trug wurde das Badwasser von passender Temperatur gemischt und dann dem Dewarschen Gefäss durch eine kleine Pumpe oder unmittelbar durch Schöpfen zugeführt.

Der Trug stand auf einer eisernen Grundplatte, die durch Kurbel und Trieb in der Höhe bequem verstellt werden konnte, um Behufs gründlichen Rührens den Senkkörper gegen den Boden des Gefässes anlegen zu können, wobei er noch durch die erwähnte kleine Arretiervorrichtung von oben gehalten wurde. Es war dies nötig, weil ohne diese Vorsicht der feine Aufhängedraht durch die beim Rühren unvermeidlichen Stösse des Senkkörpers zerrissen wäre.

Die Verdunstung.

Es hatte sich als unmöglich erwiesen den Rohrstützen, durch welchen der Aufhängedraht ging, so eng zu wählen, dass eine merkliche Verdunstung überhaupt nicht auftreten konnte, da bei engem Rohr der Draht stets an die Wände kam und dort durch Kapillarität haftete. Es musste deshalb ein Rohr von 10 mm. innerer Weite genommen werden. Das Seewasser wurde aber stets nur so hoch eingefüllt, dass es etwa 5 cm. unterhalb des oberen Randes des Stützens blieb. Um einen Überblick über die hierbei möglichen Änderungen im spezifischen Gewichte während der Dauer einer Messreihe, die von der ersten Wägung bei 0° bis zur letzten bei 30° immerhin 6 bis 7 Stunden erforderte, zu erhalten, wurde die Verdunstung unter gleichen Verhältnissen der verdunstenden Fläche und gleicher Höhe des Rohres in einem 10 mm. weiten Glasrohr gemessen. Es betrug bei 17°4 und etwa 4° hygrometrischer Differenz die Verdunstung in einer Stunde 1·2 mgr. bei destillirtem Wasser. Mithin würden hochgegriffen bei 20° 2, bei 25° 3 und bei 30° 5 mgr. Wasser in der Stunde verdunsten; also wenn das Seewasser je 1 Stunde bei jeder dieser 3 Temperaturen geblieben wäre, würden im ganzen 10 mgr. verdunstet sein. Das Gefäss, in welchem die Ausdehnungsbestimmungen angestellt wurden, fasste 600 cm.³ Seewasser, dessen specifisches Gewicht den Werth von 1·03 nie erreichte. Eine Verdunstung von 10 mgr. würde also in unserm Falle das spezifische Gewicht um $\frac{618-0.01}{600-0.01} = 0.5 \times 10^{-6}$ vergrössern, ein Betrag, der, selbst wenn man ihn verdoppelt, — da ja auch während des Rührens durch Herausziehen der benetzten Rührerstange eine Verdunstung eintrat, — gegenüber den möglichen Fehlern der Temperaturbestimmung wenig im Betracht kommt. Es durfte mithin von einer Korrektur aus dieser Fehlerquelle abgesehen werden.

Die Beobachtungen.

Da das Seewasser die von ihm absorbierten Gase langsam abgibt und durch Blasenbildung am Senkkörper bei nicht gasfreiem Wasser Fehler zu befürchten waren, wurde jede Probe, ehe sie in das zur Messung dienende Gefäss eingefüllt wurde, eine halbe bis drei viertel Stunde in einer dickwandigen Glasflasche an der Wasserluftpumpe evakuiert und stark geschüttelt. Es wurde hierdurch auch ohne Erwärmung eine praktisch ausreichende Entgasung des Seewassers bewirkt, sodass am Ende der Messreihen niemals Gasblasen am Senkkörper beobachtet werden konnten (Vgl. Anmerkung S. 147).

Der Gang der Beobachtungen war folgender: Nachdem der Apparat mit dem entgasten Seewasser gefüllt und zusammengesetzt war, wurde er durch eine schwache Kältemischung ein wenig unter 0° abgekühlt und alsdann mit der Messung begonnen. Bei jeder der um etwa 5° von einander abstehenden Temperaturen (0, 5, 10 25, 30) wurden 3 Gewichtsbestimmungen und 6 Temperaturmessungen gemacht. (In einigen Ausnahmefällen wurde auch noch bei einer bis zu $2^{\circ},5$ unter 0° liegenden Temperatur beobachtet. Vgl. die Tabelle.) Da die Schwingungen der Wage infolge der Reibung des zur schwingenden Masse relativ grossen Senkkörpers sehr stark gedämpft waren, wurden jedesmal 6 Umkehrpunkte abgelesen, aus den Ablesungen 1—5 und 2—6 für sich in der üblichen Weise je eine Ruhelage abgeleitet und diese beide zum Mittel vereinigt. Ergab sich hier eine Unregelmässigkeit, so wurde die Beobachtung verworfen und sofort eine neue gemacht. Unmittelbar vor und nach der Bestimmung der Umkehrpunkte erfolgten die Temperaturmessungen¹⁾. Dass vor jedem Beobachtungssatz wiederholt gerührt und der Temperatúrausgleich abgewartet wurde, ist selbstverständlich. Am Schluss der 3 Sätze wurde das Fadenthermometer abgelesen und die Länge des herausragenden Fadens notiert.

Aus den Beobachtungen wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate das Volum als Funktion der Temperatur nach einer Reihe von der Form

$$v = a + bt + ct^2 + dt^3$$

dargestellt. Es wurde hierbei als Einheit des Volums bei jeder einzelnen Seewasserprobe das Volum eingesetzt, das für die 0° zu nächst liegende Temperatur gefunden war. Um hierbei die Rechenarbeit etwas zu erleichtern, wurden zuerst unter Zugrundlage eines genäherten Ausdehnungskoeffizienten die Volumina auf Temperaturen umgerechnet, welche nur noch Zehntel Grade enthielten. Es konnte sich hierbei im extremen Falle nur um

¹⁾ Um bei der Ablesung des Thermometers Parallaxenfehler zu vermeiden, war mit Gummibändern an demselben ein Stückchen Glasspiegel befestigt. Vor dem Objectiv des Ablesefernrohres war ein horizontaler Faden angebracht; dem Fernrohr wurde jedesmal eine derartige Neigung gegeben, dass der gespiegelte Faden durch die Mitte des Gesichtsfeldes ging.

Reduktionen für $0^{\circ},05$ und im Volum um solche von etwa $20 \cdot 10^{-6}$ handeln; es waren mithin durch die Einführung der genäherten Ausdehnungskoeffizienten höchstens Fehler von einigen Einheiten der 7. Stelle zu erwarten, auf die ja nach der ganzen Anlage der Untersuchungen kein Werth mehr gelegt werden darf.

Die nachstehenden Tabellen geben die beobachteten Volumina für die angegebenen Temperaturen, die sich hieraus ergebenden Ausdrücke für v_t als Funktion der Temperatur und die danach berechneten Volumina. Mit $B-R$ sind die Differenzen: «Beobachtetes Volum — Berechnetes Volum» bezeichnet. Zur Definition der einzelnen Seewasserproben sind angegeben: $s^{0/4^{\circ}}$ und p , ersteres das spezifische Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° , letzteres der Gesamtsalzgehalt in Promille, wie er sich nach Titrationen des untersuchten Seewassers ergab.

I.				II.			
Künstlich. ($s^{0/4} = 1.002509$; $p = 3.2^{0/100}$)				Nr. 29. ($s^{0/4} = 1.006681$; $p = 8.37^{0/100}$)			
$v_t = v_{+0.051} + (1.44 - 49.189t + 7.85609t^2 - 0.0428780t^3) \times 10^{-6}$				$v_t = v_{-0.296} + (-11.87 - 31.523t + 7.59606t^2 - 0.0420878t^3) \times 10^{-6}$			
t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$	t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
+ 0.051	1.0000000	0.9999980	+2.0	- 0.296	1.0000000	0.9999982	+1.8
5.085	0.9999442	0.9999488	-4.6	+ 4.885	1.0000058	1.0000103	-4.5
9.485	1.0002061	1.0002050	+1.1	9.936	1.0003846	1.0003833	+1.3
14.895	1.0008745	1.0008700	+4.5	15.004	1.0010855	1.0010830	+2.5
19.450	1.0016994	1.0017011	-1.7	20.212	1.0021090	1.0021068	+2.2
25.319	1.0030939	1.0030965	-2.6	24.754	1.0032188	1.0032243	-5.5
30.088	1.0044667	1.0044655	+1.2	29.899	1.0047136	1.0047115	+2.1
III.				IV.			
Nr. 28. ($s^{0/4} = 1.008467$; $p = 10.61^{0/100}$)				Nr. 30. ($s^{0/4} = 1.011756$; $p = 14.66^{0/100}$)			
$v_t = v_{-0.298} + (-9.31 - 22.951t + 7.35636t^2 - 0.0385591t^3) \times 10^{-6}$				$v_t = v_{-0.164} + (-5.37 - 7.452t + 7.03855t^2 - 0.0360003t^3) \times 10^{-6}$			
t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$	t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 0.298	1.0000000	0.9999981	+1.9	- 0.164	1.0000000	0.9999962	+3.8
+ 5.000	1.0000512	1.0000550	-3.8	+ 4.728	1.0001090	1.0001129	-3.9
9.697	1.0004238	1.0004247	-0.9	9.981	1.0005836	1.0005857	-2.1
14.907	1.0011613	1.0011556	+5.7	14.868	1.0013250	1.0013211	+3.9
19.824	1.0021240	1.0021262	-2.2	20.118	1.0023996	1.0024003	-0.7
25.237	1.0034757	1.0034770	-1.3	24.661	1.0035470	1.0035423	-4.7
30.211	1.0049490	1.0049483	+0.7	30.607	1.0053317	1.0053280	+3.7

V.

Nr. 9^{II} 1). ($s^{0/4} = 1.015116$; $p = 18.92^{0/00}$.)

$$v_t = v_{-0.783} + (-1.90 + 5.322t + 6.830521t^2 - 0.034556t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 0.783	1.0000000	0.9999982	+1.8
+ 4.986	1.0001852	1.0001902	-5.0
9.780	1.0006731	1.0006712	+1.9
14.793	1.0014622	1.0014597	+2.5
20.417	1.0026624	1.0026599	+2.5
24.828	1.0038061	1.0038117	-5.6
30.486	1.0055315	1.0055295	+2.0

VI.

Nr. 10^{II} 1). ($s^{0/4} = 1.018658$; $p = 23.25^{0/00}$.)

$$v_t = v_{-0.203} + (2.12 + 20.0858t + 6.51543t^2 - 0.032024t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 0.203	1.0000000	0.9999983	+1.7
+ 4.940	1.0002541	1.0002574	-3.3
9.737	1.0007869	1.0007884	-1.5
14.946	1.0016611	1.0016565	+4.6
19.879	1.0027370	1.0027349	+2.1
25.054	1.0041021	1.0041078	-5.7
30.834	1.0059025	1.0059005	+2.0

VII.

Nr. 12. ($s^{0/4} = 1.020754$; $p = 26.1^{0/00}$.)

$$v_t = v_{-0.262} + (5.92 + 27.7869t + 6.43581t^2 - 0.032024t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 0.262	1.0000000	0.9999996	+0.4
+ 5.310	1.0003264	1.0003283	-1.9
10.124	1.0009171	1.0009136	+3.5
14.569	1.0016867	1.0016898	-3.1
20.189	1.0029283	1.0029267	+1.6
25.068	1.0042413	1.0042421	-0.8
30.303	1.0058669	1.0058667	+0.2

VIII.

Nr. 25. ($s^{0/4} = 1.023254$; $p = 28.9^{0/00}$.)

$$v_t = v_{+0.079} + (-0.51 + 35.9621t + 6.41980t^2 - 0.034649t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 1.720	0.9999579	0.9999562	+1.7
+ 0.079	1.0000000	1.0000023	-2.3
5.016	1.0003349	1.0003371	-2.2
9.747	1.0009296	1.0009277	+1.9
14.518	1.0017727	1.0017687	+4.0
20.044	1.0030201	1.0030205	-0.4
24.988	1.0043632	1.0043672	-4.0
30.683	1.0061476	1.0061458	+1.8

IX.

Nr. 11. ($s^{0/4} = 1.025990$; $p = 32.38^{0/00}$.)

$$v_t = v_{-0.245} + (13.44 + 46.1307t + 6.230055t^2 - 0.032974t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 2.668	0.9999384	0.9999357	+2.7
- 0.245	1.0000000	1.0000024	-2.4
+ 4.917	1.0003828	1.0003869	-4.1
10.036	1.0010732	1.0010706	+2.6
14.843	1.0019682	1.0019629	+5.3
19.941	1.0031460	1.0031492	-3.2
24.880	1.0045075	1.0045098	-2.3
30.435	1.0062601	1.0062586	+1.5

X.

Schwedisch ($s^{0/4} = 1.027242$; $p = 33.94^{0/00}$.)

$$v_t = v_{+0.182} + (-6.17 + 51.8018t + 6.06225t^2 - 0.030647t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 2.215	0.9999128	0.9999089	+3.9
+ 0.182	1.0000000	1.0000033	-3.3
4.777	1.0003725	1.0003763	-3.8
9.767	1.0010483	1.0010499	-1.6
14.784	1.0019964	1.0019858	+10.6
19.722	1.0031367	1.0031383	-1.6
24.635	1.0044832	1.0044907	-7.5
29.810	1.0061169	1.0061134	+3.5

1) Der Index II deutet an, dass wegen Fehler (Gasblasen? Wägefehler?) die erste Messreihe verworfen wurde und die Resultate einer zweiten hier wiedergegeben sind.

XI.

Ingolf 94. ($s^{0/4} = 1.028073$; $p = 35.08$ 0/00.)

$$v_t = v_{-0.024} + (3.04 + 53.592t + 6.14208t^2 - 0.033124t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 2.734	0.9999045	0.9999021	+ 2.4
- 0.024	1.0000000	1.0000016	- 1.6
+ 5.104	1.0004300	1.0004322	- 2.2
9.768	1.0010805	1.0010818	- 1.3
15.273	1.0021404	1.0021365	+ 3.9
19.924	1.0032522	1.0032469	+ 5.3
25.508	1.0048060	1.0048167	- 10.7
30.024	1.0062568	1.0062522	+ 4.6

XII.

Ingolf 96. ($s^{0/4} = 1.028159$; $p = 35.11$ 0/00.)

$$v_t = v_{-0.028} + (1.70 + 53.782t + 6.15644t^2 - 0.034008t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 2.488	0.9999072	0.9999052	+ 2.0
- 0.028	1.0000000	1.0000001	- 0.1
+ 5.096	1.0004301	1.0004285	+ 1.6
10.225	1.0011608	1.0011589	+ 1.9
15.287	1.0021422	1.0021411	+ 1.1
19.917	1.0032440	1.0032465	- 2.5
25.645	1.0048571	1.0048566	+ 0.5

XIII.

Nr. 4. ($s^{0/4} = 1.028432$; $p = 35.41$ 0/00.)

$$v_t = v_{-0.387} + (19.58 + 56.674t + 5.97610t^2 - 0.029348t^3) \times 10^{-6}.$$

t	$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}}$	$B-R$
- 0.387	1.0000000	0.9999985	+ 1.5
+ 5.245	1.0004732	1.0004769	- 3.7
10.313	1.0012070	1.0012074	- 0.4
14.523	1.0020181	1.0020133	+ 4.8
19.770	1.0032492	1.0032494	+ 0.2
24.531	1.0045686	1.0045728	- 4.2
29.840	1.0062537	1.0062555	+ 1.8

Die Abweichungen: $B-R$ ergeben einen systematischen Gang, der sich in der folgenden Übersicht (XIV) der Fehler deutlich ausspricht.

Ein solcher Gang kann aus zwei völlig verschiedenen Ursachen entstehen: 1) aus Fehlern in der Bestimmung der Thermometerkonstanten (Teilfehler + Kaliberfehler); diese müssen sich natürlich in den verschiedenen Beobachtungsreihen bei denselben Temperaturen gleichmässig einstellen; 2) aus mangelnder Anpassung des zur Darstellung der Volumänderung gewählten rechnerischen Ausdruckes an die Ausdehnung selbst. Bei den geringen Konzentrationsänderungen der verschiedenen untersuchten Salzlösungen (0.3 0/0 bis 3.6 0/0) war auch aus dieser Ursache eine Übereinstimmung der etwaigen Abweichungen bei den verschiedenen Temperaturen für die einzelnen Seewasser zu erwarten.

XIV.

Konzentration.	Unter 0°.	Bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
3·2 ^{0/100}		+ 2·0	— 4·6	+ 1·1	+ 4·5	— 1·7	— 2·6	+ 1·2
8·37		+ 1·8	— 4·5	+ 1·3	+ 2·5	+ 2·2	— 5·5	+ 2·1
10·61		+ 1·9	— 3·8	— 0·9	+ 5·7	— 2·2	— 1·3	+ 0·7
14·66		+ 3·8	— 3·9	— 2·1	+ 3·9	— 0·7	— 4·7	+ 3·7
18·92		+ 1·8	— 5·0	+ 1·9	+ 2·5	+ 2·5	— 5·6	+ 2·0
23·25		+ 1·7	— 3·3	— 1·5	+ 4·6	+ 2·1	— 5·7	+ 2·0
26·1		+ 0·4	— 1·9	+ 3·5	— 3·1	+ 1·6	— 0·8	+ 0·2
28·9	+ 1·7	— 2·3	— 2·2	+ 1·9	+ 4·0	— 0·4	— 4·0	+ 1·8
32·4	+ 2·7	— 2·4	— 4·1	+ 2·6	+ 5·3	— 3·2	— 2·3	+ 1·5
33·9	+ 3·9	— 3·3	— 3·8	— 1·6	+ 10·6	— 1·6	— 7·5	+ 3·5
35·08	+ 2·4	— 1·6	— 2·2	— 1·3	+ 3·9	+ 5·3	— 10·7	+ 4·6
35·11	+ 2·0	— 0·1	+ 1·6	+ 1·9	+ 1·1	— 2·5	+ 0·5	—
35·4		+ 1·5	— 3·7	— 0·4	+ 4·8	+ 0·2	— 4·2	+ 1·8
Mittel	+ 2·5	+ 0·4	— 3·2	+ 0·5	+ 3·9	+ 0·1	— 4·2	+ 2·1

XV.

Unter 0°	Bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	
	+1·6	—1·4	+0·6	+0·6	—1·8	+1·6	—0·9	
	1·4	1·3	0·8	—1·4	+2·1	—1·3	+0·0	
	1·9	0·6	—1·4	1·8	2·3	2·9	1·4	
	3·4	0·7	2·6	0·0	0·8	0·5	1·6	
	1·4	1·8	1·4	1·4	2·4	1·4	0·1	
	1·3	0·1	2·0	0·7	2·0	1·5	0·1	
	0·0	+1·3	3·0	7·0	1·5	3·4	1·9	
—0·8	—2·7	1·0	1·4	0·1	0·5	0·2	0·3	
+0·2	2·8	0·9	2·1	1·4	3·3	1·9	0·6	
1·4	3·7	0·6	2·1	6·7	1·7	3·3	1·4	
0·1	2·0	1·0	1·8	0·0	5·2	6·5	2·5	
0·5	0·6	4·8	1·4	2·8	2·6	4·7	—	
	1·1	0·5	0·9	0·9	0·1	0·0	0·3	
Summe	+1·6 —1·4	+12·0 —11·8	+8·1 —7·9	+10·7 —10·8	+12·2 —12·6	+13·2 —13·1	+14·7 —14·5	+5·5 —5·6
	±0·6	±1·8	±1·2	±1·7	±1·9	±2·0	±2·3	±0·9

Um den ersten Punkt näher zu untersuchen, wurden die Abweichungen der Fehler «*B—R*» gegen die Mittelwerthe in Tab. XIV. gebildet, also gleichsam die hypothetischen «Fehler der Konstantenbestimmung des Thermometers» rechnerisch ausgeglichen. In Tabelle XV (S. 11) sind diese Abweichungen zusammengestellt.

Es wird aus dem Vergleich der beiden Fehlertabellen XIV und XV wahrscheinlich, dass wirklich systematische Fehler in den Konstantenbestimmung des Thermometers enthalten sind. Diese Annahme wird noch durch folgende Vergleichung der beiden zur Berechnung benutzten Kaliber etc.-Tabellen des Thermometers bestätigt.

Gesamtfehler des Thermometers in $\frac{1}{1000}^{\circ}$.

	Bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Reihe I (April 1900)	—17	—48	—49	—43	—31	—35	—15
— II (Sept. 1900)	—46	—76	—71	—62	—57	—66	—52
Diff. (II—I)	—29	—28	—22	—19	—26	—31	—37

Die Differenzen (II—I) ergeben die Möglichkeit von Kaliber etc.-Fehlern der geforderten Grösse. Mit den Resultaten der I. Reihe wurden die Beobachtungen für die Konzentrationen 26·1 ‰ bis 35·11 ‰ einschliesslich, mit denen der Reihe II die übrigen Seewasserproben — bis zu 23·25 ‰ einschliesslich sowie 35·4 ‰ — berechnet. Fasst man jede dieser beiden Gruppen für sich allein zusammen, so ergibt sich folgende Fehlerverteilung.

Mittel der Fehler der Volumina in 1×10^{-6} bei den Temperaturen:

	—2°,5	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Die Beobachtungen sind reducirt mit den								
Thermometerfehlern von Reihe I	+2·5	—1·6	—2·1	+1·2	+3·6	—0·2	—4·1	+2·3
II	—	+2·0	—4·1	—0·1	+4·1	+0·3	—4·2	+1·9

Diese Tabelle macht es allerdings wahrscheinlich, dass auch nach einer Ausgleichung der etwaigen Thermometerfehler sich doch noch systematische Abweichungen ergeben hätten, die dann wohl auf eine mangelhafte Anpassung der Volumenausdehnung an den gewählten rechnerischen Ausdruck hindeuten müssten. Die Neuberechnung der Konstanten mit einem bis zur 4. Potenz von *t* fortschreitenden Gliede, welche durchgeführt wurde, ergab keine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung und wurde demgemäss im weiteren nicht berücksichtigt.

Ob ein Ausdruck von völlig anderer Form¹⁾ die Resultate besser wiedergegeben hätte, muss unerörtert bleiben, da eine abermalige Neuberechnung der Konstanten nicht erfolgte, weil unter dem bei der vorliegenden Untersuchung im wesentlichen massgebenden Gesichtspunkte, nämlich dem der Aufstellung von Umrechnungskonstanten für praktische Zwecke, schon durch die erreichte Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung der beabsichtigte Zweck erfüllt war. Es sind deshalb den weiteren Rechnungen die Volumina zugrunde gelegt, wie sie sich unmittelbar aus den Tabellen I bis XIII ergeben, wenn die Volumina bei 0° gleich 1 gesetzt werden.

¹⁾ Vgl. die oben S. 142 angeführte Abhandlung von Thiesen, Scheel und Disselhorst über die Ausdehnung des Wassers.