

G. Ribaud und A. R. Zaer¹⁾ ein graphisches Verfahren entwickelt. Über die theoretischen Grundlagen und die Anwendbarkeit der Methodik werden in der Originalarbeit Einzelheiten mitgeteilt. H. Brückner.

Manometer. Ein Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen bei beliebigen Anfangsdrucken haben H. Schultes und K. Neumann²⁾ entwickelt. Die Konstruktion des Gerätes ist aus der untenstehenden schematischen Abb. 11 ersichtlich. Das Manometer M_1 stellt ein gewöhnliches geschlossenes Manometer mit langen Schenkeln gleichen Querschnittes dar; daran schließt sich am unteren gekrümmten Teil ein bogenförmiges engeres Rohr an, das in der einen Richtung über eine Luftfalle LF_1 und einen Gummischlauch zu dem Niveaugefäß N_1 führt; in der anderen Richtung

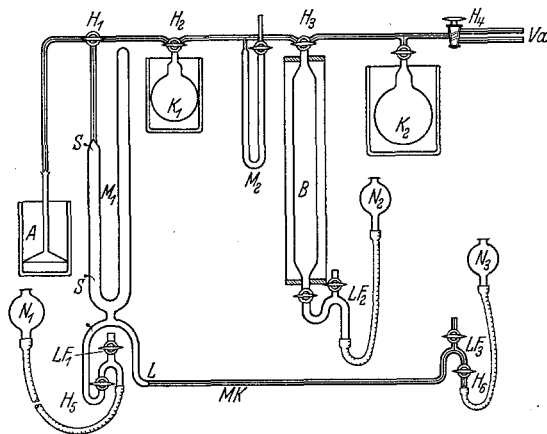


Abb. 11.

geht der Auslauf in das horizontal angeordnete Meßcapillarrohr MK über, das über die Luftfalle LF_3 und einen Gummischlauch zum Niveaugefäß N_3 führt. Im linken Schenkel des Manometers sind bei S zwei Dorne aus Platindraht eingeschmolzen. Diese dienen als Fixpunkte zur Einstellung eines gleichen Gasvolumens. Für die Untersuchung stark wirkender Adsorbentien wurde ferner rechts von dem Dreiweghahn H_1 ein etwa 500 ccm fassender Kolben K_1 angesetzt, dessen großes Volumen es stets erlaubt, den gesamten Adsorptionsverlauf zu messen, ohne daß man genötigt wäre, während des Versuchs neues Gas nachzufüllen. Rechts von K_1 befindet sich ferner ein abgekürztes Manometer M_2 , das bei Drucken von über 380 mm Hg offen verwendet werden kann und zur Einstellung der Anfangsdrücke in K_1 oder in der Gasburette B dient. Zwischen dem unteren Auslauf von B und dem zugehörigen Niveaugefäß N_2 befindet sich die Gasfalle LF_2 . K_3 stellt ein Vorratsgefäß dar, H_4 vermittelt die Verbindung mit einer Hochvakuumpumpe. Die Gefäße A, K_1 , K_2 und B befinden sich in Thermostaten, von denen der bei A

¹⁾ Compt. rend. **200**, 665 (1935). — ²⁾ Chem. Fabrik **8**, 197 (1935).

befindliche mit Glycerin gefüllt ist, um ihn auf hohe Temperaturen erwärmen zu können. Wichtig sind ferner die Hähne H_5 und H_6 , mit deren Hilfe jede gewünschte Niveauhöhe im Manometer eingestellt werden kann. Für die Durchführung einer Bestimmung führt man eine in MK befindliche Luftblase L durch Heben des Niveaugefäßes N_3 bei geöffnetem Hahn H_6 nach der linken Nullmarke von MK und schließt H_6 . Wenn der gewünschte Anfangsdruck erreicht ist, stellt man durch Heben oder Senken der Niveaueugel N_1 bei geöffnetem Hahn H_5 die Niveauhöhe ein und schließt daraufhin sofort wieder H_5 . Die Adsorption kann nunmehr nach Umstellung des T-Hahnes H_1 beginnen. Das Quecksilber steigt bei abnehmendem Druck über S hinaus. Bei Geschwindigkeitsmessungen wird in festgelegten Zeitabschnitten bei geöffnetem Hahn H_6 die Niveaueugel N_3 vorsichtig gesenkt, wodurch das Quecksilber aus den Manometerschenkeln M_1 in Richtung der Niveaueugel N_3 fließt. Dabei wandert die Luftblase L in der Meßcapillare von links nach rechts. Man schließt H_6 , wenn das Quecksilber im linken Manometerschenkel gerade wieder die Spitze S berührt und liest an einer hinter der Meßcapillare angebrachten Skala die Druckdifferenz ab. Da der Druck während des Versuchs jedoch weiterhin fällt, steigt das Quecksilber wieder über S hinaus. Der Vorgang wird daher in der eben beschriebenen Weise wiederholt. Wenn die Luftblase das Ende der Meßskala erreicht hat, wird die oben beschriebene Linksverschiebung der Blase nach dem Nullpunkt, die einer genau definierten Druckabnahme entspricht, sowie eine erneute Einstellung der Niveauhöhe mittels N_1 auf S möglichst rasch vorgenommen und die Messung fortgesetzt. Bei sehr genauen Messungen ist für die während der hierfür benötigten Zeit eintretende Druckabnahme der entsprechende Wert zu interpolieren und mit einzusetzen.

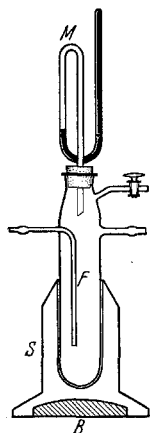


Abb. 12.

Für die Empfindlichkeit des Gerätes gilt folgendes: Da sich die Größen der Verschiebungen von einem weiten in ein enges Rohr umgekehrt wie die Quadrate der Durchmesser verhalten, die in diesem Falle 10, bzw. 1 mm betragen, ergibt sich ein Quotient von 1:100. Es entspricht somit 1 mm in der Meßcapillare einer Druckänderung von 0,01 mm. Für technische Untersuchungen genügt eine Meßcapillare von 3 mm Durchmesser, die noch Druckänderungen bis zu 0,1 mm zu messen erlaubt. Weitere Einzelheiten der Methode sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Konstruktion eines Vakuummanometers nach V. Ionescu¹⁾ ist in Abb. 12 abgebildet. Das Gerät ist in ein Holzgefäß S mit Bleieinlage B (von etwa 2,5 kg) eingebaut. Das Manometer M sitzt mittels eines Gummistopfs auf dem zylindrischen Sicherheitsgefäß F auf, das plötzliche Druckschwankungen ausgleichen und ferner etwa zurückgesaugtes Wasser auffangen soll.

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 2, 125 (1935).

Ein Quecksilbermanometer für einen Druck bis zu 6 Atm. haben W. Scholl und R. O. E. Davis¹⁾ beschrieben. Dieses enthält als wesentlichsten Bestandteil einen mit Luft gefüllten abgeschmolzenen dickwandigen Schenkel aus Pyrexglas. Die Beobachtung des Quecksilberstandes erfolgt mittels eines Periskops. Maßeinheiten werden in der Originalarbeit mitgeteilt.

H. Brückner.

Colorimetrische p_H -Bestimmung. Allgemeine Meßmethodik. Die kritiklose Angabe von Dezimalstellen bei p_H -Werten führt vielfach zu übertriebenen Vorstellungen über ihre Genauigkeit. Grundsätzliche Fehlerquellen und die Grenzen der bei p_H -Messungen tatsächlich erzielbaren Genauigkeit stellt F. Lieneweg²⁾ in knapper, aber umfassender Übersicht zusammen. Es sei an dieser Stelle nur auf die colorimetrischen Verfahren eingegangen. Der „Salzfehler“ einer Lösung wird mit +0,5 bis -0,3 p_H , der „Eiweißfehler“ bis zu mehreren p_H -Einheiten betragend angegeben; hinsichtlich des „Alkoholfehlers“ wird auf die Korrektortabellen der Literatur³⁾ verwiesen. Liegt eine ungepufferte Lösung vor, so kann die saure oder basische Natur des Indikators ebenfalls eine beträchtliche p_H -Änderung bedingen: es genügt bereits, 10 *ccm* reinen Wassers mit 0,1 *ccm* einer 0,04%igen Lösung der Säure „Methylrot“ zu versetzen, um den p_H -Wert von 7,0 auf 5,1 zu verschieben. Weiterhin wird auf den Einfluß der Indikatorkonzentration und in kurzer Andeutung auch auf den Einfluß der Temperatur hingewiesen (hier übersieht der Verfasser, daß sich keineswegs bei allen Indikatorsäuren die Farbe, wie angegeben, mit steigender Temperatur nach der sauren Seite hin verändert, weil Größe und Richtung der Verschiebung außer von K_w auch vom Temperaturkoeffizienten der Indikatorkonstante abhängen; Entsprechendes gilt für Indikatorbasen). An die Übersicht der soeben genannten Fehlerquellen, die durch die Natur der anwesenden Stoffe bedingt sind, schließt sich die Besprechung der Genauigkeit des Messens; die hierfür angegebenen Zahlen drücken lediglich die Genauigkeit der Farbunterscheidung aus, sind also als Ablesetoleranzen zu betrachten (als Genauigkeit des p_H -Wertes selbst nur dann, wenn keine der stofflich bedingten Fehlerquellen vorliegt): Es beträgt die Genauigkeit bei einem mit Pufferlösungen arbeitenden Colorimeter etwa 0,2 p_H -Einheiten; mit derselben Fehlergrenze ist im allgemeinen zu rechnen bei dem Zweifarben-colorimeter nach Gillespie, dem Folien-colorimeter, sowie bei der Tüpfelmethode. Eine höhere Genauigkeit (bis zu 0,02 p_H) erzielt man mittels des Doppelkeilcolorimeters, das wegen der bei großer Schichtdicke nur geringen erforderlichen Indikatormenge besonders für schwach gepufferte Lösungen geeignet ist; selbst in diesem ungünstigen Fall ist bei Verwendung von „Neutralindikatoren“ (Salzen der Indikatorsäuren bzw. -basen) eine Messung auf 0,03 p_H -Einheiten möglich. Färbung und Trübung der zu untersuchenden Lösung setzen die Genauigkeit entsprechend herab.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 135 (1935). — ²⁾ Arch. techn. Mess. 4, T 74—T 75 (1935). — ³⁾ I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. (1926).