

Sobre uma variante do processo gravimetrico.

Simplificação do processo.

Processo picnogravimetrico

pelo

Dr. Alcides Godoy.

Assistente.

Ueber eine Modifikation der gravimetrischen Methode.

Vereinfachung des Prozesses.

Pyknogravimetrische Methode

von

Dr. Alcides Godoy.

Assistent.

Nas analizes executadas pelo processo gravimetrico habitual o precipitado só é pesado quando completamente isolado. Isto exige lavagens sucessivas, filtração, dessecação, incineração de papel de filtro seguida muitas vezes de redução de oxido (dozajem de cobre), outras, ao contrario, de oxidação e nova precipitação (dozajem da prata).

No processo acima, a separação do precipitado em estado de pureza não é condição em absoluto necessaria para que se conheça seu pezo, fim do processo analítico; este pezo pode ser obtido, estando o precipitado ainda no liquido em que se formou.

Em primeiro lugar devo referir os processos em que se procura medir o volume

Bei den durch die ueblichen gravimetrischen Methoden ausgefuehrten Analysen wird das Praecipitat erst gewogen, wenn es voellig isoliert ist. Es verlangt dies wiederholte Auswaschung, Filtrierung, Trocknung, Veraschung des Filtrierpapieres, manchmal mit folgender Reduktion des Oxyds (Dosierung von Kupfer), anderemale dagegen mit Oxydation und wiederholter Praecipitierung (Dosierung des Silbers).

Bei obigem Vorgange ist die Ausscheidung des Praecipitats in reinem Zustande, keine absolut notwendige Bedingung, um das Gewicht des Praecipitats zu kennen, was Endzweck des analytischen Prozesses ist; dieses kann festgestellt werden, waehrend sich das Praecipitat noch in der Fluessigkeit, in der es gebildet wird, befindet.

In erster Linie habe ich der Methoden zu gedenken, nach welchen man das Volumen

do precipitado, deixando que este se depozite num frasco graduado e avaliando a altura que elle ocupa; como emprego destes processos posso citar dois exemplos, o de dozajem de albumina pelo albuminometro de ESBACH e avaliação numerica da reação de precipitação segundo NUTTALL. A avaliação da quantidade dum corpo em suspensão pela medida do seu volume é ainda empregada no caso da dozajem das gorduras do leite, e do numero de globulos sanguineos, nestes dois ultimos exemplos, recorrendo-se para a completa separação do liquido e precipitado á ação da força centrifuga.

Conhecido, assim, o volume do precipitado pela simples multiplicação delle pela densidade do corpo se obtem o pezo do precipitado.

O problema para uma solução precisa está, pois, somente, em avaliar o mais rigorosamente o volume do precipitado.

Consideremos para isto o caso da determinação das densidades dos corpos solidos pelo processo do frasco, e convencionemos, para encurtar a expozição, chamar: V_p o volume do corpo solido V_l o volume do liquido. O volume do precipitado (V_p) mais o volume liquido (V_l) são naturalmente iguais ao volume total do frasco ou picnometro, volume este que denominaremos V_1 . A densidade do corpo solido chamaremos D , a do liquido d , assim o pezo do precipitado será $V_p \cdot d$. o pezo do liquido será $V_l \cdot d$. O pezo do precipitado e do liquido será $V_1 \cdot D$. O pezo de $V_l \cdot d + V_p \cdot D$ chamaremos P_1 , o de $V_l \cdot d + V_p \cdot d$ designaremos por P_2 . Escrevendo estas igualdades aljebicamente temos:

$$V_p \cdot D + V_l \cdot d = P_1 \quad (1)$$

$$V_p \cdot d + V_l \cdot d = P_2 \quad (2)$$

Subtraindo do (1) o valor de (2) e simplificando, verifica-se

$$V_p \cdot D - V_p \cdot d = P_1 - P_2 \quad (3)$$

ou

$$V_p \cdot D = P_1 - P_2 + V_p \cdot d \quad (4)$$

des Praecipitats dadurch zu messen versucht, dass man es in einem graduiertem Glase sich absetzen laesst und dann den eingenommenen Raum bestimmt; 2 Beispiele moegen fuer die Anwendungsweise dieser Methoden genannt werden: die Dosierung des Eiweisses durch ESBACH's Albuminometer und die numerische Bestimmung der Praecipitats-Reaktion nach NUTTALL. Die Bestimmung der Menge eines suspendierten Koerpers mit Hilfe der Massanalyse findet noch ihre Anwendung bei der Dosierung des Fettgehaltes der Milch und der Zahl der roten Blutkoerperchen, wobei man in den beiden letzten Faellen zur voelligen Abscheidung der Fluessigkeit vom Niederschlag der Zentrifuge sich bedient.

Wenn so das Volumen des Niederschlages bekannt ist so erhaelt man durch einfache Multiplikation desselben mit dem Spezifischen Geroicht des Koerpers das Gewicht des Niederschlages.

Infolgedessen ist es zur Loesung des Problemes nur noetig, dass Volumen des Niederschlages aufs genaueste abzuschetzen.

Wir wollen hierfuer den Fall der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der festen Koerper durch die Flaeschchen-Methode in Betracht ziehen und um unsere Darstellung abzukuerzen, folgende Austunecke gebiranchen: V_p = Volumen des festen Koerpers, V_l = Volumen der Fluessigkeit. Das Volumen des Niederschlages (V_p) + Volumen der Fluessigkeit (V_l) sind natuerlich gleich dem Gesamt-Volumen des Flaeschchens oder des Pyknometers, das wir V_1 benennen wollen. Das spezifische Gewicht des festen Koerpers bezeichnen wir mit D , das der Fluessigkeit mit d ; dann ist das Gewicht des Niederschlages $V_p \cdot D$ und das Gewicht der Fluessigkeit: $V_l \cdot d$. Das Gewicht der Fluessigkeit und des Niederschlages: $V_1 \cdot D$. Das Gewicht: $V_l \cdot d + V_p \cdot D$ benennen wir mit P_1 ; das Gewicht: $V_l \cdot d + V_p \cdot d$ mit P_2 . Bringen wir diese Gleichungen in eine algebraische Form, dann haben wir:

$$V_p \cdot D + V_l \cdot d = P_1 \quad (1)$$

$$V_p \cdot d + V_l \cdot d = P_2 \quad (2)$$

Subtrahiert man den Wert (2) vom Werte (1) und vereinfacht, ergibt sich:

$$V_p \cdot D - V_p \cdot d = P_1 - P_2 \quad (3)$$

oder

$$V_p \cdot d = P_1 - P_2 + V_p \cdot d \quad (4)$$

dividindo-se ambos os termos da igualdade (3) por V_p e simplificando temos:

$$D - d = \frac{P_1 - P_2}{V_p} \quad (5)$$

ou $V_p = \frac{P_1 - P_2}{D - d} \quad (6)$

substituindo á direita na igualdade (4) V_p pelo seu valor em (6) obtem-se finalmente

$$V_p \cdot D = P_1 - P_2 + \frac{(P_1 - P_2) d}{D - d} \quad (7)$$

Chegados á formula (7) temos deduzido a formula que permite calcular o pezo do precipitado que não é senão $V_p \cdot D$ e cujo valor numerico é dado pelo membro á direita onde os simbolos podem ser substituidos por valores ou conhecidos ou a determinar pela experiencia.

Notemos ainda que a igualdade (6)

$$V_p = \frac{P_1 - P_2}{D - d}$$

nos permite calcular o volume do precipitado, independente da medida direta delle.

Multiplicando ambos os termos desta igualdade por D , temos

$$V_p \cdot D = \frac{(P_1 - P_2) D}{D - d}$$

que se torna identica á que dá GAUD (1894) desde que se façam algumas transformações, isto é, dividindo-se ambos os termos da fração que forma o segundo membro por D , temos

$$V_p \cdot D = \frac{P_1 - P_2}{1 - \frac{d}{D}}$$

que é escrito por GAUD

$$p = \frac{P - Vtd}{1 - \frac{d}{\Delta}}$$

visto que : p igual a $V_p \cdot D$; P igual a P_1 ; Vtd igual a P_2 ; Δ igual a D ; isto de acordo com as denominações do autor.

Durch Division der beiden Teile der Gleichung (3) mit V_p und Kuerzung haben wir

$$D - d = \frac{P_1 - P_2}{V_p} \quad (5)$$

oder

$$V_p = \frac{P_1 - P_2}{D - d} \quad (6)$$

Ersetzt man rechts in Gleichung (4) V_p durch seinen Wert in Gleichung (6) resultiert schliesslich:

$$V_p \cdot D = P_1 - P_2 + \frac{(P_1 - P_2) d}{D - d} \quad (7)$$

Mit dieser Gleichung (7) haben wir die Formel abgeleitet, vermoege der wir das Gewicht des Niederschlages, das kein anderes ist als $V_p \cdot D$, berechnen koennen und dessen numerischer Wert im rechten Teile der Gleichung dargestellt ist, in der sich die einzelnen Glieder durch gegebene oder durch die Untersuchung bestimmbare Werte ersetzen lassen.

Wir bemerken noch, dass die Gleichung (6)

$$V_p = \frac{P_1 - P_2}{D - d}$$

uns die Berechnung des Volumens des Niederschlages ermoeoglicht, unabhaengig von der direkten Messung desselben.

Durch Multiplikation beider Teile der Gleichung mit D , haben wir:

$$V_p \cdot D = \frac{(P_1 - P_2) D}{D - d}$$

Dies ist identisch mit der Gleichung von GAUD (1894), sobald man einige Umaendierungen trifft, naemlich beide Teile des Bruches durch D dividiert, also:

$$V_p \cdot D = \frac{P_1 - P_2}{1 - \frac{d}{D}}$$

GAUD schreibt dies folgendermassen:

$$p = \frac{P - Vtd}{1 - \frac{d}{\Delta}}$$

wobei: $p = V_p \cdot D$; $P = P_1$; $Vtd = P_2$; $\Delta = D$, in Uebereinstimmung mit den Bezeichnungen des Autors.

Devemos entretanto fazer notar que GAUD e antes d'elle BAILEZ, G. & CAIN, J. (1890) se limitaram a um cazo especial, da pezada dum precipitado em suspensão em agua distilada; d , para elles, representava a densidade da agua á temperatura t . GAUD, trabalhando com solução fortemente alcalina, como o licor de FEHLING estabeleceu a condição de que o precipitado de oxidulo de cobre fosse neutro á fenoltaleina. Pensamos estender a aplicação de metodo a cazos em que o liquido é outro que a agua distilada, pela determinação direta da densidade d'elle. Notemos ainda que o autor não dá importancia á dilatação do precipitado que torna necessarias as correções de temperatura e pressão.

No processo de BAILEZ & CAIN (1891) ha a necessidade de correção pela redução ao pezo no vacuo, visto que elles só faziam uma pezada, utilizando deste modo o pezo absoluto do picnometro cheio de agua com o precipitado para o calculo, visto que P_2 é calculado. Na nossa maneira de operar, ao contrario, a diferença $P_1 - P_2$ é dada por pezadas diretas, portanto, as mesmas influencias que ajiram sobre a determinação do pezo do picnometro na ocasião de se fazer a pezada para determinar P_1 atuaram por ocasião da pezada que dará P_2 .

Vejamos os valores conhecidos e o modo de determinar os desconhecidos. Para isso, imaginemos uma reação de precipitação, que se passe num frasco de volume conhecido (V_1). D é conhecido e se encontra nas tabelas ou será determinado por um ensaio especial que estabelecerá seu valor á temperatura da experiencia. ($V_p + V_1$). d não pode ser obtido diretamente, enchendo-se completamente o picnometro com o liquido que envolve o precipitado por ocasião da determinação de P_1 , por ser V_p menor que V_1 .

Indessen muessen wir betonen, dass GAUD und vor ihm BAILEZ, G. & CAIN, J. (1890) sich auf einen ganz speziellen Fall beschraenkten, naemlich auf die Gewichtsbestimmung eines in destilliertem Wasser suspendierten Niederschlages; d bedeutete fuer sie das spezifische Gewicht des Wassers bei Temperatur t . GAUD, der mit einer stark alkalischen Loesung, wie die FEHLING'sche arbeitete, stellte die Bedingung fest, bei der Kupferoxydul sich neutral gegen Phenolphthalein verhielte. Wir gedachten die Anwendung der Methode auf Faelle mit anderen Fluessigkeiten als destilliertes Wasser auszu dehnen, durch direkte Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben. Es sei noch angefuehrt, dass der Autor kein Gewicht auf die Ausdehnung des Niederschlages legt, der Korrekturen bezueglich Temperatur und Druck noetig machte.

Bei der Methode nach BAILEZ & CAIN (1891) muss eine Korrektur wegen der Reduktion auf das Gewicht im Vakuum stattfinden, denn sie fuehrten nur eine Gewichtbestimmung aus, wobei sie das absolute Gewicht des mit Wasser und Niederschlag vollgefuellten Pyknometers zur Berechnung benutzten, mit Ruecksicht darauf, dass P_2 berechnet wird. Bei unserem Vorgehen dagegen, ist die Differenz $P_1 - P_2$ durch direkte Waegungen gegeben; die naemlichen Einfluesse also, die sich fuer die Gewichtsbestimmung des Pyknometers gelegentlich der Waegung zur Feststellung von P_1 geltend machen, wirken auch gelegentlich der Waegung behufs Auffindung von P_2 .

Wir wollen jetzt die bekannten Werte und die Art der Auffindung der unbekanntten betrachten. Zu diesem Zwecke, denken wir uns die Bildung eines Niederschlages, die in einem Glase von gegebenem Volumen vor sich geht (V_1). D ist bekannt und findet sich in den Tabellen oder wird durch eine besondere Untersuchung, die seinen Wert bei der Temperatur des Experimentes ergibt, bestimmt. ($V_p + V_1$). d kann man nicht direkt feststellen, da man den Pyknometer voelig mit der das Praecipitat enthaltenden Fluessigkeit bei Gelegenheit der P_1 Bestim-

Para que isto fosse exequível teríamos que preparar uma solução que tivesse a mesma densidade que o liquido envolvente do precipitado. Isto, porém, é obtido de modo mais simples, estabelecendo o pezo de um volume apropriado e conhecido do liquido e multiplicando-se este pezo pela relação existente entre este volume e V_1 . O pezo de V_p . $D + V_1$. d é dado pela pezada do precipitado mais o liquido, formando o todo um volume total igual a V_1 . Temos, como se vê, todos os elementos para conhecermos o pezo do precipitado.

A constancia da densidade dos corpos, quando precipitados, condição necessaria para exatidão do processo, é a unica que poderá oferecer baze a duvidas. Compete á tecnica e á experiencia estabelecer as condições, em que se deve dar a precipitação para que o corpo se precipite sempre com a mesma densidade. O que é necessario é que a precipitação se dê sempre do mesmo modo e que o corpo precipitado seja sempre formado da substancia no mesmo estado fisico (cristalino, amorfo, etc.). Rezultam dos estudos de BEUDANT (1828) que para que se obtenham corpos com a mesma densidade é necessario que pertençam a mesma variedade cristalina ou amorfa. A densidade será tanto maior quanta a cristalização se der mais regularmente. Os pequenos cristais são os que têm maior densidade. A diferença das densidades entre o estado amorfo e cristalizado será tanto menor quanto menores forem as dimensões das particulas ou dos cristais.

Naturalmente isto é verdadeiro quando a densidade é determinada pelo processo de frasco. De outro modo, o estado de divizão tem real importancia; a este respeito é particularmente interessante a memoria de HASENFRATZ (1798). Este autor verificou que

mung fuellt, nachdem V_p kleiner ist als V_1 . Um dies durchzufuehren, muessten wir eine Loesung bereiten, die das gleiche spezifische Gewicht wie die den Niederschlag bergende Fluessigkeit haette. Indessen dies laesst sich auf viel einfachere Weise erreichen, indem man das Gewicht eines geeigneten und bekannten Fluessigkeitsvolumens feststellt und dieses Gewicht mit dem zwischen diesem Volumen und V_1 bestehenden Verhaeltnis multipliziert. Das Gewicht $V_1 \times D + V_1 d$ ist bestimmt durch Waegung des Praecipitats + Fluessigkeit, und das Gesamtvolumen ist dann V_1 . Man ersieht daraus, dass wir alle Bestandteile, um das Gewicht des Niederschlages zu erhalten, besitzen.

Die Bestaendigkeit des spezifischen Gewichtes der einmal praezipitierten Koerper, eine fuer die Genauigkeit des Prozesses unentbehrliche Bedingung, waere die einzige Eigenschaft, die Zweifel erregen konnte. Es ist Sache der Technik und der Erfahrung, die Bedingungen ausfindig zu machen, in welchen der Niederschlag zu erfolgen hat, damit der Koerper immer das gleiche spezifische Gewicht aufweist. Es ist noetig, dass der Niederschlag immer in der gleichen Weise erfolge und der niedergefallene Koerper immer in gleicher physikalischer Beschaffenheit erscheine (kristallinisch, amorph etc.). Aus den Forschungen BEUDANT (1828) geht hervor, dass zur Erlangung von Koerpem mit demselben spezifischen Gewicht, diese die gleiche kristallinische oder amorphe Beschaffenheit aufweisen muessen. Das spezifische Gewicht ist um so hoeher, je gleichmaessiger die Kristallisierung. Die kleinen Kristalle haben das hoechste spezifische Gewicht. Der Unterschied des spezifischen Gewichtes zwischen der amorphen und kristallinischen Beschaffenheit wird um so kleiner sein, je geringer der Umfang der Teilchen oder der Kristalle ist.

Es verhaelt sich dies natuerlich tatsaechlich so, wenn das spezifische Gewicht vermittelst der Flaeschchenprobe bestimmt wird. Andererseits, hat das Verhalten im zerkleinerten Zustande wirklichen Wert; nach dieser Richtung verdient die Arbeit von HASENFRATZ

a densidade dum pedaço de vidro era de 2.4739; triturado então o vidro num almofariz até ficar reduzido a pó e novamente determinada a sua densidade, pelo calculo da perda de pezo que sofria quando mergulhado em agua, encontrou uma densidade de 2.3995. A densidade do pó de vidro determinada pelo processo de frasco era de 2.4807 donde conclue o autor que a variação da densidade dos corpos devida a sua superficie cessa quando se emprega o processo de frasco.

A este respeito devemos ainda fazer notar que a densidade dos corpos é uma propriedade directamente ligada á sua estrutura intima, de modo a se poder calcular a densidade dos corpos solidos ou liquidos do mesmo modo que se calcula a densidade teorica dos gazes como foi demonstrado por SEMENOFF (1865).

Assim vemos que o estado de extrema divizão dos corpos que constituem os precipitados é uma condição favoravel para a constancia da densidade do precipitado.

Deve-se tomar em consideração, entretanto, a adezão de moleculas gazozas ao precipitado. Esta adezão se dá, como estabeleceu JOULIN, citado por BORDIER (1898); um solido mergulhado num liquido adsorve uma quantidade de gaz directamente proporcional á pressão e inversamente á temperatura. MERGET, igualmente citado por BORDIER (1898), para demonstrar a atmosfera aderente estabelece 3 modos diversos: aumento da temperatura do liquido, diminuição da pressão, emprego dum liquido saturado dum gaz inerte. Estes processos serão igualmente applicaveis para reduzir a camada de gaz ou do que possa estar adsorvido pelo precipitado, sendo que no ultimo processo, seria necessario terminar pela transformação do gaz acido carbonico, etc., num sal, por meio duma reacção quimica.

(1798) besonderes Interesse. Dieser Autor stellte fest, dass das spezifische Gewicht eines Stueck Glases 2.4739 betraegt; wird dann das Glas in einer Reibschale zerrieben, bis es Pulverform annimmt, und nun neuerdings das spezifische Gewicht bestimmt, durch die Berechnung des beim Eintauchen in Wasser zustande gekommenen Gewichtsverlustes, so war dasselbe 2.3995. Das durch die Flaeschchenprobe festgestellte spezifische Gewicht des Pulvers des Glases war 2.4807 und daraus schliesst der Autor, dass die Veraenderung des spezifischen Gewichtes der Koerper je nach ihrem Flaechenraum nicht mehr eintritt, wenn man die Flaeschchenprobe anwendet.

Inbezug darauf muessen wir noch bemerken, dass das spezifische Gewicht der Koerper eine direkt an ihre innerliche Struktur geknuepfte Eigenschaft ist, so dass man imstande ist, das spezifische Gewicht der festen oder fluessigen Koerper auf dieselbe Weise zu berechnen, wie das theoretische spezifische Gewicht der Gase, wie SEMENOFF (1865) gezeigt hat.

Daraus ersehen wir, dass der Zustand aeuusserster Zerkleinerung der den Niederschlag bildenden Koerper eine guenstige Bedingung fuer die Bestaendigkeit des spezifischen Gewichtes des Niederschlages bietet.

Man muss jedoch die Adhaesion der gasfoermigen Molekuele an das Praecipitat beruecksichtigen. Diese Adhaesion tritt auf, wie JOULIN feststellte, (zitiert von BORDIER 1898), wenn ein in Fluessigkeit versenkter fester Koerper eine dem Drucke direkt und der Temperatur umgekehrt proportionale Menge Gas an seiner Oberflaeche verdichtet. MERGET, ebenfalls von BORDIER zitiert (1898), erwaeht 3 verschiedene Methoden, um die adhaerente Atmosphaere zu zeigen: Steigerung der Temperatur der Fluessigkeit; Verminderung des Druckes; Anwendung einer mit einem inerten Gas gesaettigten Fluessigkeit. Diese Verfahren sind gleichmaessig anwendbar, um die Gasschicht oder das um den Niederschlag verdichtete Gas zu reduzieren; im letzteren Falle jedoch muss man schliesslich das Kohlensaeuregas etc. mittels einer chemischen Reaktion in ein Salz umwandeln.

Deve-se notar que, se operando a formação do corpo em meio líquido privado de ar, o precipitado não sofrerá a ação da adesão gázoza, que diminuiria a sua densidade.

Técnica.

O frasco em que se faz a precipitação é o próprio picnometro, ou frasco de densidade. O tipo de REGNAULT nos parece preferível, entre os existentes. A capacidade deverá ser a menor possível, compatível com a solubilidade do corpo a dosar e dos reagentes. A forma cilíndrica, para que se obtenha maior superfície e as paredes finas para que a temperatura de convenção se equilibre o mais depressa, são condições vantajosas para a rapidez dos resultados. O vidro deverá ser resistente às ações químicas e oferecer o menor índice de dilatação possível, para que a capacidade do picnometro não varie. Estas qualidades se encontram no vidro resistente R. no de Jena ou, ainda melhor no quartzo fundido e transparente. O fechamento do frasco por meio da respetiva rolha será utilizado de preferência ao traço no gargalo para referir a capacidade do frasco. É conveniente que a superfície em contato da rolha e do frasco seja o mais finamente esmerilhada possível, sendo preferível que fossem polidas, visto que, então, os anéis de NEWTON serão critério objetivo do fechamento exato, além de permitirem maior exatidão.

O gargalo não deverá ser de menos de 3 mm., de modo a ser fácil a introdução e a retirada do líquido.

A utilização do traço como limite é menos exata.

Uma operação preliminar necessária a todo o ensaio analítico é o estabelecimento da determinação da relação entre os volumes de picnometro, que serve de frasco de reação e um volume menor, igualmente constante, que poderá ser, ou a capacidade dum outro picnometro, dum pipeta, ou o volume

Es ist zu bedenken, dass bei der Bildung des Koerpers in einer gegen Luft abgeschlossenen Fluessigkeit der Niederschlag keiner sein spezifisches Gewicht herabsetzenden Wirkung der Gasadhaesion ausgesetzt sein wird.

Technik.

Das Flaeschchen, in dem die Reaktion ausgefuehrt wird, ist der eigentliche Pyknometer oder das Flaeschchen zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Unter den verschiedenen Typen scheint uns der von REGNAULT den Vorzug zu verdienen. Der Rauminhalt muss so klein sein, als die Loeslichkeit des zu dosierenden Koerpers und der Reagenzien es zulaesst. Cylindrische Form, um ueber eine groessere Oberflaeche zu verfuegen, und duenne Wandungen, zur moeglichst schnellen Einstellung der vereinbarten Temperatur, sind guenstige Bedingungen, um schnelle Resultate zu erhalten. Das Glas muss den chemischen Reaktionen widerstehen und einen moeglichst geringen Ausdehnungsgrad aufweisen, damit der Rauminhalt des Pyknometers keine Veraenderung erfahrt. Diese Eigenschaften besitzt das resistente Jenaer R-glas, oder noch besser, geschmolzener, durchsichtiger Quarz. Der Verschluss des Flaeschchens mit dem diesbezuglichen Stoepsel ist vorteilhafter als ein Teilstrich am Halse, um den Rauminhalt des Flaeschchens zu bestimmen. In zweckmaessiger Weise soll die mit dem Flaeschchen in Beruehrung kommende Flaeche des Stoepsels moeglichst fein geschliffen sein, noch besser poliert, nachdem dann das Auftreten der NEWTON'schen Ringe objektiv den genauen Verschluss anzeigt; ausserdem ermoeglichen polierte Stoepsel eine erhoehrte Genauigkeit.

Der Hals darf nicht weniger als 3 mm. weit sein, um die Fluessigkeit leicht einfuehren und herausnehmen zu koennen.

Die Anwendungen des Teilstriches als Grenze bietet weniger Genauigkeit.

Bei jedem analytischen Versuch ist es notwendig, vorher das Verhaeltnis festzustellen zwischen dem Volumen des Pyknometers, der als Reaktionsflaeschchen Ver-

de liquido que desloca um corpo introduzido no picnometro onde se dá a reação.

A determinação da relação é feita do seguinte modo: Cazo de dois picnometros. Estabelece-se por pezada a capacidade, em agua distilada, de mesma temperatura, dos dois picnometros e divide-se a capacidade do maior pela do menor. Esta operação é repetida varias vezes. Tira-se a media.

Exemplo :

Determinação da relação entre as capacidades do picnometro 25 e o 10. Cheio até a rolha. Agua distilada a temperatura de 26°

Pezo do picnometro 25 cheio d'agua .	29.1616
» » » » vazio e seco .	13.1964
Capacidade	15.9652
Pezo do picnometro 10 cheio d'agua .	18.9315
» » » » vazio e seco .	8.3558
	<hr/>
	10.5757

$$\text{Relação } \frac{15.9652}{10.57571} = 1.50961$$

$$\log. R = 1.78903$$

No cazo do frasco de reação e duma pipeta = Peza-se o picnometro cheio d'agua. No dezarrolhar tome-se cuidado para que não se perca a menor quantidade de liquido e pelo mesmo motivo deve-se evitar que a rolha toque qualquer corpo com a parte que esteve em contato com a agua. Aspira-se com uma pipeta de precisão o liquido até o traço, evitando o seu transbordamento. Á porção da pipeta que deve ser introduzida será previamente passada uma pequena camada de oleo de vazelina. Uma delgadissima camada é suficiente para evitar a adezão do liquido. A diferença de pezo do picnometro antes e apoz a retirada do liquido indica a capacidade da pipeta. A capacidade do picno-

wendung findet, und einem geringeren, gleichfalls konstanten Volumen, dass aus dem Rauminhalt eines anderen Pyknometers, einer Pipette oder aus dem Fluessigkeitsvolumen bestehen kann, dass ein in den fuer die Reaktion benutzten Pyknometer gebrachter Koerper verdraengt.

Dieses Verhaeltnis wird folgendermassen bestimmt: Nehmen wir zwei Pyknometer an. Durch Waegung wird der Rauminhalt mit destilliertem Wasser von gleicher Temperatur in beiden Pyknometern festgestellt und dann der Rauminhalt des groesseren durch den des kleineren dividiert. Dieser Vorgang wird verschiedenen Male wiederholt, und dann der Durchschnittswert genommen.

Beispiel:

Bestimmung des Verhaeltnisses zwischen dem Rauminhalt des Pyknometers 25 und 10. Dieselben sind bis zum Stoepsel mit destilliertem Wasser von 26° gefuellt.

Gewicht des Pyknometers 25 gefuell mit Wasser	29.1616
Gewicht des Pyknometers 25 im leeren trockenen Zustand . . .	13.1694
Rauminhalt	15.9652
Gewicht des Pyknometers 10 gefuell mit Wasser	18.9315
Gewicht des Pyknometers 10 im leeren und trockenen Zustand	8.3558
Rauminhalt	10.5757

$$\text{Verhaeltnis } \frac{15.9652}{10.5757} = 1.50961$$

$$\log. R = 1.78903$$

Bei Verwendung des Pyknometers und einer Pipette: Waegung des mit Wasser gefuellten Pyknometers. Beim Herausnehmen des Stoepsels muss man sich hueten, auch die kleinste Menge Fluessigkeit zu verlieren und deshalb vermeiden, dass der Stoepsel, mit der mit dem Wasser in Beruehrung gewesenen Seite, an irgend einen Gegenstand gebracht wird. Mit der Praezisionspipette wird die Fluessigkeit bis zum Teilstrich aspiriert und ein Ueberschreiten desselben vermieden. Der Teil der Pipette, der eingefuehrt werden soll, wird vorher mit einer kleinen Schicht Vaselinoel bedeckt.

metro dividida pela capacidade da pipeta fornece a relação procurada.

Exemplo:

Picnometro 10. Pipeta 51.

Pezo do picnometro vazio	8.3563
Pezo do picnometro cheio d'agua de temperatura de 27°	18.9285
Pezo do picnometro com agua apóz a retirada de um volume correspondente á pipeta	14.0119

Capacidade do picnometro 10.	Capacidade da pipeta 51.
18.9285	18.9285
8.3563	14.0119
<hr/>	<hr/>
10.5722	4.9166

$$R = \frac{10.5722}{4.9166} = 2.15034 =$$

$$\begin{array}{r} .024168 \\ .691660 \\ \hline \end{array}$$

log. R = .332508

Cazo de imersão dum corpo solido no picnometro :—

Por fim a determinação do volume d'agua que desloca um corpo introduzido no picnometro é feita como acima, sendo que em lugar de retirar a agua com a pipeta mergulha-se o corpo no interior do picnometro. Arrolha-se e enxuga-se, peza-se novamente. A diferença do pezo antes e apoz a introdução do corpo e subtraído o pezo deste, indica o volume deslocado. A divizão da capacidade do picnometro pelo volume do corpo mergulhado dá a relação procurada.

Exemplo:

Frasco 156. Corpo imerjente 14.

Pezo do frasco cheio de agua distilada á 25,5°	156.914
Pezo do frasco vazio. . . .	36.664
	<hr/>
Capacidade do frasco	120.250

Eine ganz duenne Bestreichung genuegt, um das Anhaften von Fluessigkeit zu verhindern. Der Unterschied des Gewichtes des Pyknometers vor und nach der Entnahme der Fluessigkeit gibt den Rauminhalt der Pipette an. Der Rauminhalt des Pyknometers, dividiert durch den der Pipette, bestimmt das gesuchte Verhaeltnis.

Beispiel:

Pyknometer 10; Pipette 51.

Gewicht des leeren Pyknometers .	8.3563
Gewicht des Pyknometers gefuell mit Wasser von 27°	18.9285
Gewicht des Pyknometers mit Wasser, nach der Entnahme des der Pipette entsprechenden Volumens	14.0119
Rauminhalt des Pyknometers 10	Rauminhalt der Pipette 51
18.9285	18.9285
8.3563	14.0119
<hr/>	<hr/>
10.5722	4.9166

$$R = \frac{10.5722}{4.9166} = 2.15034 =$$

$$\begin{array}{r} .024168 \\ .691660 \\ \hline \end{array}$$

log. R = .332508

Fall eines in den Pyknometer getauchten festen Koerpers:

Die Bestimmung des Wasservolumens, das von einem in den Pyknometer gesenkten Koerper verdraengt wird, wird schliesslich wie oben angegeben vorgenommen, wobei, anstatt das Wasser mit der Pipette aufzusaugen, der Koerper in das Innere des Pyknometers eintaucht. Man setzt dann den Stoepsel auf, trocknet ab und bestimmt neuerdings das Gewicht. Aus der Differenz des Gewichtes vor und nach der Einfuehrung des Koerpers und nach Abzug des letzteren bekommt man das verdraengte Wasservolumen. Durch Division des Rauminhaltes des Pyknometers durch das Volumen des eingetauchten Koerpers erhaelt man das gesuchte Verhaeltnis.

Beispiel:

Flaeschen 156. Einzutauchender Koerper 14.

Gewicht des mit destilliertem Wasser von 25,5° gefuellten Flaeschens	156.941
--	---------

Pezo do frasco 156 contendo o corpo imerjente e completada a sua capacidade com agua distilada á 25,5°	157.0165
Pezo do frasco 156 (36.664 gr.) mais o pezo do corpo imerjente 14 (14.7573 gr.)	<u>51.4213</u>
Capacidade do frasco 156 menos o volume do corpo imergente 14	<u>105.5952</u>
Capacidade do frasco 156	120.2500
Capacidade do frasco 156 menos o volume do corpo imerjente 14	<u>105.5952</u>
Volume do corpo imerjente 14	14.6548

$$R = \frac{105.5952}{14.6548} = 7.205$$

$$\log. R. = 0.857665$$

O modo mais simples e mais exato de operar é pezar a substancia a analizar directamente no interior do picnometro; se fôr solida adiciona-se um liquido dissolvente. No caso de liquido pode-se introduzir um volume determinado delle. O volume da solução será de cerca de menos de metade da capacidade do picnometro, o reajente precipitante, em solução concentrada, será adicionado então; ajita-se brandamente para misturar os liquidos. Verifica-se si a quantidade de reativo é suficiente. Aquece-se, caso seja indicado. Resfria-se, mergulhando o picnometro n'agua corrente. Deixa-se durante cerca de 3 minutos num cristalizador que contenha agua á temperatura ambiente, de modo que atinja o nivel do liquido no picnometro. Retira-se, completa-se o volume com agua distilada, com a mesma temperatura, arrolha-se, e movimentase fracamente o precipitado para homojenizar o liquido. Deixa-se repouzar até que o preci-

Gewicht des leeren Flaeschchens	<u>36.664</u>
Rauminhalt des Flaeschchens	120.250
Gewicht des Flaeschchens 156, den einzufuehrenden Koerper enthaltend und vollgefuellt mit destilliertem Wasser von 25,5°	157.0165
Gewicht des Flaeschchens (36.664 gr.) + Gewicht des einzufuehrenden Koerpers 14 (14.7573) gr.)	<u>51.4213</u>
Rauminhalt des Flaeschchens 156 weniger Volumen des einzufuehrenden Koerpers 14	<u>105.5952</u>
Rauminhalt des Flaeschchens 156	120.2500
Rauminhalt des Flaeschchens 156 weniger Volumen des einzufuehrenden Koerpers 14	<u>105.5952</u>
Volumen des einzufuehrenden Koerpers 14	14.6548

$$R = \frac{105.5952}{14.6548} = 7.205$$

$$\log. R = 0.857665$$

Die einfachste und genaueste Art des Vorgehens besteht darin, die zu analysierende Substanz direkt im Innern des Pyknometers zu wiegen; ist dieselbe fest, so setzt man eine aufloesende Fluessigkeit zu. Ist sie fluessig, so kann man ein bestimmtes Volumen derselben einfuehren. Das Volumen der Loesung soll weniger als die Haelfte des Rauminhaltes des Pyknometers ausmachen; das praezipitierende Reagenz wird in konzentrierter Loesung alsdann zugefuegt und schwach geschuettelt, um die Fluessigkeit zu vermischen. Man prueft, ob die Menge des Reagenz genuegt. Falls angezeigt, erwaerme man. Die Abkuehlung geschieht durch Eintauchen des Pyknometers in laufendes Wasser. Man laesst denselben ungefaehr 3 Minuten in einem Krystallisator, der Wasser von Zimmertemperatur enthaelt und zwar so, dass das Wasser das Niveau der Fluessigkeit im Pyknometer erreicht, nimmt ihn dann heraus, fuellt mit destilliertem Wasser von gleicher Temperatur auf, setzt den Stoepsel auf, und bewegt den Niederschlag gelinde, um so ein gleichartiges Verhalten der Fluessigkeit zu bewirken. Hierauf laesst man das Ganze ste-

pitado se deposite e o liquido se apresente claro. Si, na ocasião de completar o volume com agua distilada, esta estivesse um pouco resfriada — 1º a 2º abaixo da temperatura do ambiente — basta arrolhar de novo; si ao contrario, a temperatura do liquido estivesse superior, dá-se a penetração de bolhas de ar no interior, então, completa-se de novo o volume com agua distilada; arrolha-se, então, fortemente. Enxuga-se as bordas da rolha e a superficie do picnometro com pano sem felpas. Peza-se ao decimo de miligrama, (é muito pratico ter-se uma tara formada por um picnometro igual ao primeiro). Depois de arrolhado evita-se tocar directamente com as mãos a parede do picnometro. Coloque-se e retire-se da balança com uma pinça. Obtem-se nesta primeira pezada : P₁.

Retirado novamente da balança procede-se de modo diverso, segundo se trabalhar com outro picnometro, com a pipeta ou com um corpo que mergulha.

No primeiro cazo, decanta-se ou filtra-se, segundo a turvação do liquido e enche-se o picnometro menor, operando-se de modo identico ao anterior. Deve-se evitar o contato das mãos directamente com o picnometro.

No segundo cazo, retirada a pipeta cheia do liquido com as cautelas já indicadas, peza-se de novo o picnometro. Com o fim de evitar que a pipeta toque o precipitado ou delle se aproxime muito, coloca-se junto ao picnometro um espelho formando um angulo sufficiente para que o operador possa na posição de aspirar o liquido observar a situação da extremidade da pipeta no interior delle.

Por ultimo, cazo se trabalhe com um corpo que mergulha, deixa-se este mergulhar lentamente, arrolha-se, então, e peza-se de novo.

Como quer que se tenha operado, obtive-se um segundo pezo, que multiplicado pela relação previamente obtida, fornece P₂.

hen, bis der Niederschlag sich absetzt und die Fluessigkeit klar erscheint. Wenn, bei der Auffuellung mit destilliertem Wasser, dieses ein wenig abgekuehlt sein sollte (1º—2º unter der Aussentemperatur) genuegt, es, nochmals den Stoepsel aufzusetzen; wenn im Gegenteil die Temperatur der Fluessigkeit hoeher sein sollte, dringen Luftblasen ein, dann fuellt man neuerdings mit destilliertem Wasser auf, und verschliesst fest mit dem Stoepsel. Die Raender des Stoepsels und die Aussenflaeche des Pyknometers werden mit einem glatten Tuche abgetrocknet. Man wiegt bis zu Zehntel-Milligramm, (es ist sehr praktisch, das Taragewicht durch einen dem urspruenglichen Pyknometer gleichen zu bestimmen). Nachdem man mit dem Stoepsel verschlossen, vermeide man mit der Hand direkt die Wand des Pyknometers zu beruehren. Das Auflegen und Abnehmen von der Wage mache man mit Hilfe einer Pinzette. Bei dieser Waegung erhaelt man : P₁.

Nachdem man den Pyknometer von der Wage abgenommen, schlaegt man nun ein verschiedenes Verfahren ein, je nachdem man mit einem zweiten Pyknometer, mit der Pipette, oder mit einem in den Pyknometer gesenkten festen Koerper arbeitet.

Im ersten Falle laesst man absetzen oder filtriert die Fluessigkeit, je nach der Truebung, und fuellt den kleineren Pyknometer auf, indem man auf die gleiche Weise wie oben vorgeht. Man vermeide, die Haende in direkte Beruehrung mit dem Pyknometer zu bringen.

Im zweiten Falle wiegt man abermals den Pyknometer, nachdem man die Fluessigkeit in der Pipette mit den erwaehten Vorsichtsmassregeln entnommen hat. Um zu verhueten, dass die Pipette das Praecipitat beruehre oder demselben allzu nahe komme, bringt man neben den Pyknometer einen Spiegel, der in einem bestimmten Winkel dem Untersucher erlaubt, bei der Aufsaugung der Fluessigkeit sich immer ueber die Lage des Pipettenendes im Innern des Pyknometers zu orientieren.

Wenn man schliesslich mit einem in den Pyknometer zu senkenden Koerper arbeitet,

Para se calcular d basta dividir o pezo obtido no ensaio de precipitação pelo pezo da agua que elle mostrou conter ou deslocar no ensaio previo feito com o fim de estabelecer a relação.

Exemplo :

Picnometro 10.	Em logaritmos	
Agua distilada.	10.5527	1.02690
Liquido . . .	10.6675	1.02336
		0.00354 = log. 1008

$$D = \frac{10.6675}{10.5527} = 1.008$$

Cazo a temperatura na ocasião do ensaio seja diferente de mais de 1º daquella em que se fez a determinação da relação, calcula-se o pezo da agua á temperatura atual, multiplicando-se o pezo della á temperatura do ensaio pela densidade da agua á temperatura em que se quer determinar a nova capacidade e divide-se pela densidade da agua á temperatura observada na ocasião em que se estabelecer a relação.

Exemplo :

Capacidade picnometro 10 a 26º igual a 10.5757. Quer se saber qual a capacidade a 24º

$$\frac{10.5757 \cdot 0.9973}{0.99681} = 10.580$$

E' mais comodo fazer já a determinação para uma serie de grãos de temperatura que se aproximem dos que, habitualmente, se têm no laboratorio.

Temos então somente que substituir na formula os simbolos pelos seus valores, ou, mais simplesmente, escrever as diversas operações sempre na mesma posição do caderno de notas ou da folha de papel de modo que

laesst man diesen langsam eintreten, verschliesst mit dem Stoepsel und wiegt dann neuerdings.

Wie man auch vorgegangen sein moege, erhaelt man ein zweites Gewicht das mit dem erhaltenen Verhaeltnis multipliziert, P_2 ergibt.

Um d zu berechnen, genuegt es, dass beim Praecipitatsversuche erhaltene Gewicht des Wassers zu dividieren, dass waehrend des zur Festsetzung des Verhaeltnisses angestellten Versuches enthalten war oder verdraengt wurde.

Beispiel :

Pyknometer 10.	In Logarithmen	
Destill. Wasser	10.5527	1.02690
Fluessigkeit .	10.6675	1.02336
		0.00354 = log. 1008

$$D = \frac{10.6675}{10.5527} = 1.008$$

Falls die Temperatur bei Anstellung des Versuches mehr als 1º von jener, bei welcher das Verhaeltnis bestimmt wurde, abweicht, so berechnet man das Gewicht des Wassers bei der gerade herrschenden Temperatur, indem man das Gewicht desselben bei der Temperatur des Versuches mit dem spezifischem Gewicht des Wassers bei der Temperatur, bei welcher man den neuen Rauminhalt feststellen will, multipliziert und dividiert dann dieses Result durch das spezifische Gewicht des Wassers bei der gelegentlich der Festsetzung des Verhaeltnisses beobachteten Temperatur.

Beispiel :

Rauminhalt des Pyknometers 10 bei 26º = 10.5757. Man will nun den Rauminhalt bei 24º wissen.

$$\frac{10.5757 \cdot 0.9973}{0.99681} = 10.580$$

Es ist zweckmaessiger, diese Bestimmung schon fuer eine Reihe von Temperaturgraden zu machen, die gewoehnlich annaehrend im Laboratorium herrschen.

Wir haben dann nur in der Formel die Zeichen durch ihre Werte zu ersetzen, oder einfacher, die verschiedenen Operationen im-

a simples vista se reconheça a que avaliação corresponde uma dada operação.

Por exemplo :

Dozajem do cloro.	0.200 de Cl ² Ba		
Precipitado com azotato de prata. Picnometro 25 e 10.			
39.4445 (1)	19.0340 (2)	.02690 (7)	.02690 (7)
13.2120 (3)	8.3665 (4)	.39030 (8)	.02336 (9)
<u>26.2325 (5)</u>	<u>10.6675 (6)</u>	<u>.41720 (10)</u>	<u>.00354 (11)</u>
26.1340 (12)			
00.0985 (14)			
<u>0.0220 (21)</u>		.99145 (15)	
0.1205 (22)		<u>.09.354 (11)</u>	5.501 (17)
		0.99499 (16)	<u>1.008 (13)</u>
			4.493 (18)
		<u>0.65254 (19)</u>	
		0.34245 (20)	
Valor calculado em ClAg = .1174			
» achado = .1205			
» Diferença0031			

Explicação dos numeros entre parentezes :

- (1) Pezo do picnometro 25 com o liquido e o precipitado.
- (2) Pezo de picnometro 10 cheio de liquido
- (3) Pezo do picnometro 25 vazio.
- (4) Pezo do picnometro 10 vazio.
- (5) P₁.
- (6) Pezo do liquido contido no picnometro 10.
- (7) Log. de 6.
- (8) Log. da Relação das capacidades.
- (9) Log. do pezo da agua distilada contida no picnometro 10.
- (10) Log. de P₂.
- (11) Log. de d.
- (12) P₂.
- (13) d.
- (14) P₁ — P₂
- (15) Log. de P₁ — P₂
- (16) Log. P₁ — P₂ . d
- (17) D
- (18) D — d
- (19) Log. D — d

mer in der gleichen Anordnung ins Notizbuch oder auf ein Blatt Papier zu schreiben, so dass man auf den ersten Blick erkennt, welcher Berechnung eine bestimmte Operation entspricht.

Zum Beispiel:

Dosierung von Chlor.	0.200 de Cl ² Ba		
Niederschlag mit salpetersauren Silber. Pyknometer 25 und 10.			
39.4445 (1)	19.0340 (2)	.02690 (7)	.02690 (7)
13.2120 (3)	8.3665 (4)	.39030 (8)	.02336 (9)
<u>26.2325 (5)</u>	<u>10.6675 (6)</u>	<u>.41720 (10)</u>	<u>.00354 (11)</u>
26.1340 (12)			
00.0985 (14)			
<u>0.0220 (21)</u>		.99145 (15)	
0.1205 (22)		<u>.00354 (11)</u>	5.501 (17)
		0.99499 (16)	<u>1.008 (13)</u>
			4.493 (18)
		<u>0.65254 (19)</u>	
		0.34245 (20)	
Berechneter Wert an ClAg = .1174			
Gefundener Wert = .1205			
Differenz0031			

Erklaerung der in Klammern beigefuegten Zahlen:

- (1) Gewicht des Pyknometers 25 mit der Fluessigkeit und dem Praecipitat.
- (2) Gewicht des Pyknometers 10, angefuellt mit der Fluessigkeit.
- (3) Gewicht des Pyknometers 25 leer.
- (4) Gewicht des Pyknometers 10 leer.
- (5) P₁.
- (6) Gewicht der im Pyknometer 10 enthaltenen Fluessigkeit.
- (7) Log. von 6.
- (8) Log. des Rauminhaltsverhaeltnisses.
- (9) Log. des Gewichtes des in Pyknometer 10 enthaltenen destillierten Wassers.
- (10) Log. von P₂.
- (11) Log. von d.
- (12) P₂.
- (13) d.
- (14) P₁ — P₂ .
- (15) Log. von P₁ — P₂.
- (16) Log. von P₁ — P₂ . d.
- (17) D.
- (18) D — d.
- (19) Log. von D — d.

$$(20) \text{ Log. } \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

$$(21) \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

$$(22) P_1 - P_2 + \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

Para julgarmos da exatidão do metodo compativel com as operações realizadas durante uma analize, admitamos que ella é de 0,1 o/o. Vejamos a precisão necessaria á determinação dos diferentes fatores.

Admitido que a analize se refira a um composto que apoz a reação orijine em precipitado cujo pezo é de 0,500 gr. e de densidade igual a 4.000. A densidade do liquido igual a 1.020. O frasco de reação utilizado de uma capacidade igual a 25 cm³.

O pezo achado pela experiencia deve estar compreendido entre 0.5005 e 0.4995. O volume ocupado pelo precipitado sendo 0,125 cm³ o ocupado pelo liquido será 24.875 cm³ e o seu pezo 25.3725 gr. O pezo do liquido mais precipitado 25.8725 gr.

Sendo o maximo de variação de pezo de 0,5 de miligrama é necessario que os diferentes erros não excedam esse valor.

Se admitirmos que a dilatação do liquido se dá com o mesmo coeficiente que o da agua, teremos, que é necessario que a diferença de temperatura entre as duas pezadas não exceda a 0,05 para que o erro seja de 0.0003 mais ou menos.

A variação da capacidade do picnometro não deverá exceder a 0.0001, mais ou menos.

Vejamos a influencia da densidade do precipitado. Admitamos que em vez de 4.000 seja 3.996 ou uma diferença de pezo devida ao maior volume especifico do precipitado igual a 0.00003, donde se segue que as variações de densidade do precipitado podem se dar na terceira decimal sem que influam sobre o resultado.

$$(20) \text{ Log. } \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

$$(21) \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

$$(22) P_1 - P_2 + \frac{P_1 - P_2 \cdot d}{D - d}$$

Um die Genauigkeit der Methode, die sich mit den bei einer Analyse vorgenommenen Operationen vertraegt, zu beurteilen, wollen wir annehmen, dass sie ein bis 0,1 o/o genaues Resultat ergibt. Sehen wir nun die zur Bestimmung der einzelnen Faktoren noetige Genauigkeit.

Gesetzt den Fall einer Mischung, die nach der Reaktion einen Niederschlag geben soll, dessen Gewicht 0,500 gr. und dessen Dichtigkeit gleich 4.000 sei. Das spezifische Gewicht der Fluessigkeit sei 1.020 das zur Reaktion benuetzte Flaeschchens fasse 25 ccm.

Das durch den Versuch gefundene Gewicht muss zwischen 0,5005 und 0,4995 liegen. Ist das durch den Niederschlag eingenommene Volumen 0,125 ccm., so ist das der Fluessigkeit 24.875 ccm. und sein Gewicht 25.3725 gr. Das Gewicht der Fluessigkeit + Praecipitat ist 25.8725 gr.

Ist das Maximum der Gewichtsschwankung 0,5 Milligramm, so duerfen die einzelnen Fehlerquellen diesen Wert nicht ueberschreiten.

Wenn wir annehmen, dass die Ausdehnungsfahigkeit der Fluessigkeit den gleichen Koeffizienten zeigt wie die des Wassers, so ist es notwendig, dass der Temperaturunterschied zwischen den beiden Gewichtsbestimmungen nicht mehr als 0,05° betraegt, damit die Fehlerquelle annaeherd 0,0003 sei.

Der Rauminhaltsunterschied des Pyknometers darf 0.0001 mehr oder weniger nicht uebersteigen.

Betrachten wir nun den Einfluss des spezifischen Gewichts des Praecipitats. Angenommen, dass anstatt 4.000 das spezifische Gewicht 3.996 betrage, also gleich einer Gewichts-differenz von 0.00003 entsprechend dem groesseren spezifischen Volumen, so folgt daraus, dass die Schwankungen des spezifischen Gewichtes des Niederschlages in der 3. Dezimalstelle eintreten koennen, ohne das Resultat zu veraendern.

Quanto á variação do volume do precipitado em função da temperatura, admitindo um coeficiente de dilatação cubica igual a 0.00003, veremos que é necessario uma diferença de 10 grãos para que se de um erro de 0.00003.

Pode parecer que seja difficil realizar todas as condições para que se atinja a exatidão acima, mas as provas que fizemos com mercurio (1) mostram que é, ao contrario, muito facil se obter tal exatidão neste metodo. A maior difficuldade a que se consiga tal exatidão é se obter uma precipitação em condições de que a densidade do precipitado seja a que se lhe atribue.

E' este o ponto em que a tecnica terá que ser aperfeiçoada e procuraremos na parte especial indicar as cautelas necessarias, a dozajem de cada baze ou metal.

Passemos agora a tratar de estabelecer as condições em que este processo é exequivel. Vemos, assim, que sendo simplesmente a diferença de densidade entre o liquido e o precipitado condição necessaria a que haja diferença entre P_1 e P_2 vemos que em vez da precipitação de um corpo solido pode-se dar a separação de um corpo liquido, como, por exemplo, no cazo da dozajem do mercurio pelo cloreto de estanho. E, pois, applicavel a cazos semelhantes.

Suponhamos que o corpo que se separa seja menos pezado que o liquido. A formula ainda é applicavel, sendo, porém, P_2 maior que P_1 , teria a diferença o sinal negativo; mas, não é o sinal da diferença que tem importancia e sim o valor absoluto della; a formula será applicavel sem modificação (2).

Por uma simples inspeção da formula

$$Vp. D = P_1 - P_2 + \frac{(P_1 - P_2) d}{D - d}$$

veremos que quanto menor fôr o valor da se-

Hinsichtlich der auf Temperatureinflüssen beruhenden Volumenschwankung des Niederschlages sehen wir, unter Voraussetzung eines Koeffizienten der kubischen Dilatation von 0.00003, dass ein Unterschied von 10^o noetig sein muss, um einen Fehler von 0.0003 herbeizufuehren.

Es mag den Anschein haben, als ob die Erfuellung aller dieser zur Erlangung eines genauen Resultates noetigen Bedingungen schwierig sei, jedoch die Pruefungen, die wir mit Quecksilber vornahmen, beweisen, dass im Gegenteil eine solche Genauigkeit bei dieser Methode ganz leicht zu beobachten ist. Die groesste Schwierigkeit fuer die Erreichung einer solchen Genauigkeit besteht darin, einen Niederschlag zu erhalten, dessen spezifisches Gewicht den erwarteten Bedingungen entspricht.

In diesem Punkte hat die Technik sich noch zu vervollkommen, und wir werden im speziellen Teil auf die bei der Dosierung jeder Base und jeden Metalls noetigen Vorsichtsmassregeln hinweisen.

Gehen wir nun dazu ueber, die Bedingungen festzusetzen, unter denen dieser Prozess ausfuehrbar ist. Wir sehen also, dass bloss der Unterschied des spezifischen Gewichtes zwischen der Fluessigkeit und dem Niederschlag unbedingt notwendig ist, um einen Unterschied zwischen P_1 und P_2 hervorzurufen, ferner, dass an Stelle des Niederschlages eines festen Koerpers sich ein fluessiger Koerper abscheiden kann, wie z. B. bei der Dosierung des Quecksilbers durch chlorosaures Zinn; es ist demnach dieses Verfahren auf aehnliche Faelle anwendbar.

Gesetzt der Fall, dass der ausfallende Koerper weniger schwer sei, als die Fluessigkeit, so ist die Formel noch immer anwendbar; wenn jedoch P_2 groesser waere als P_1 , dann haetten wir einen Unterschied mit negativem Vorzeichen; indessen ist nicht etwa das Vorzeichen des Unterschiedes von Bedeutung, sondern nur der absolute Wert desselben; die Formel laesst sich ohne Abaenderung anwenden. (2).

Ein einfacher Ueberblick ueber die Formel

$$Vp. D = P_1 - P_2 + \frac{(P_1 - P_2) d}{D - d}$$

lehrt, dass je geringer der Wert des zweiten

gunda parcela, tanto maior será a diferença entre D e d e que, sendo a primeira a que se obtem diretamente, é da maior conveniencia que essa diferença de densidade seja a maior possivel.

Dando-se o caso de que o precipitado possua uma densidade proxima ou igual a que se obtem comumente para d , é necessario se tornar d o maior possivel pela adição de sais que sejam indiferentes á reação que se opera.

Para estabelecermos qual o valor da segunda parcela em relação á diferença $P_1 - P_2$ façamos algumas considerações. Seja d igual a 1 e a segunda parcela escrever-se-á

$$\frac{P_1 - P_2}{D - 1}$$

donde resulta que o seu valor em relação a $P_1 - P_2$ só depende de D . Tomemos D como variavel independente temos

$$y = f(x)$$

neste caso seria representada esta função por

$$y = \frac{P_1 - P_2}{x - 1}$$

em que y representa justamente a relação procurada, isto é, trata-se de uma função linear. Calculando temos a seguinte relação:

D	$\frac{P_1 - P_2}{D - 1}$
8	$\frac{1}{7}$
6	$\frac{1}{5}$
4	$\frac{1}{3}$
2	$\frac{1}{2}$

Releva notar que aqui se trata não da densidade absoluta dos precipitados, mas relativa á do liquido.

Se continuarmos os calculos veremos que o valor da segunda parcela se tornará tanto

Summanden, desto groesser die Differenz zwischen D und d , und, da diese Differenz dem ersten direkten Resultat entspricht, ist es besonders vorteilhaft, wenn dieser Unterschied der spezifischen Gewichte moeglichst bedeutend ist.

Wenn der Fall eintritt, dass das spezifische Gewicht des Niederschlages sich dem in der Regel fuer d gefundenen naehert oder gleich ist, so muss der Wert von d durch Zusatz von, fuer die jeweilige Reaktion indifferenten, Salzen nach Moeglichkeit gesteigert werden.

Um die Hoehe des Wertes des 2. Summanden inbezug auf die Differenz $P_1 - P_2$ festzustellen, wollen wir folgendes erwagen. Wenn $d = 1$, so schreibt sich der 2. Summand wie folgt:

$$\frac{P_1 - P_2}{D - 1}$$

woraus sich ergibt, dass der Wert des 2. Summanden von der Groesse von D abhaengt. Nehmen wir D als unabhaengig, veraenderlich, so haben wir:

$$y = f(x)$$

hierbei wuerde diese Funktion dargestellt werden durch

$$y = \frac{P_1 - P_2}{x - 1}$$

wobei y eben das gesuchte Verhaeltnis wiedergibt, d. h., es handelt sich um eine lineare Funktion. Durch Berechnung erlangen wir folgendes Verhaeltnis:

D	$\frac{P_1 - P_2}{D - 1}$
8	$\frac{1}{7}$
6	$\frac{1}{5}$
4	$\frac{1}{3}$
2	$\frac{1}{2}$

Ausdruecklich muss betont werden, dass es sich nicht um das absolute spezifische Gewicht der Niederschlaege handelt, sondern

maior em relação á primeira, quanto mais predomina a densidade do liquido, em relação á do precipitado, de acordo com a expressão :

$$x = \frac{P_1 - P_2}{D - 1}$$

Pode parecer otimismo acreditar que o processo que acabamos de tratar e a que propomos o nome de picno-gravimetrico, venha a ter um emprego corrente em vista do erro das experiencias, que damos a seguir e que se referem á determinação de Ba, Br, Ca, Cl, J, S, Ag. Releva, porem, notar que estas experiencias foram feitas com material comum de laboratorio. Esperamos, com um material aperfeiçoado, atingir o rigor que obtivemos nas experiencias com o mercurio e que publicamos só com o fim de mostrar a exequibilidade de determinações precisas pelo processo de que tratámos.

Manguinhos, 15 de Abril de 1912.

Notas

1. Com o fim de verificar a influencia exercida pela filtração sobre a densidade do liquido fizemos a seguinte experiencia :

Preparamos uma solução de soda caustica. A densidade antes da filtração era de 1.01905. Filtramos 5 vezes em papel de filtro, determinamos de novo a densidade e verificámos ser igual a 1.01875. Quer dizer, uma diferença de .00030 como rezultante de 5 filtrações. Uma filtração naturalmente teria uma ação 5 vezes menor ou uma variação de 0.000006. Com o fim de eliminar a influencia da temperatura nesta experiencia as densidades foram determinadas ao mesmo tempo em picnometros diferentes.

Os resultados naturalmente dependem da natureza dos liquidos filtrados. No cazo re-

um die Bestimmung desselben im Verhaeltnis zu dem der Fluessigkeit.

Bei Fortsetzung der Berechnung sehen wir, dass der Wert des 2ten Summanden um so groesser im Vergleich zum 1ten wird, je hoeher das spezifische Gewicht der Fluessigkeit im Vergleich zu dem des Niederschlages ist, nach der Formel:

$$x = \frac{P_1 - P_2}{D - 1}$$

Es mag optimistisch scheinen anzunehmen, dass der hier behandelte Prozess, den wir pyknogravimetrische Methode benannten, allgemeine Anwendung findet wegen der Fehler bei den Versuchen, die wir hier folgen lassen und die sich auf Bestimmung von Ba, Br, Ca, Cl, J, S, Ag erstrecken. Indessen muss hervorgehoben werden, dass diese Versuche mit gewoehnlichem Laboratoriumsmaterial vorgenommen wurden. Mit einem mehr vervollkommneten Material steht zu erwarten, dass wir zu der bei den Versuchen mit Quecksilber erreichten Genauigkeit kommen; die wir nur veroeffentlichen, um die Ausfuehrbarkeit genauer Bestimmungen durch den beschriebenen Prozess zu beweisen.

Manguinhos, den 15. April 1912.

Bemerkungen.

1. Um den Einfluss der Filtration auf das spezifische Gewicht der Fluessigkeit festzustellen, machen wir folgenden Versuch:

Wir bereiteten eine Loesung von Natronlauge. Das spezifische Gewicht der Filtration war 1.01905. Nachdem wir 5 mal durch Papier filtriert, bestimmten wir neuerdings das spezifische Gewicht, dass 1.01875 betrug, d. h., es ergab sich ein Unterschied von 0.00030 durch die 5-malige Filtration. Eine einmalige Filtration wuerde natuerlich ein 5 mal kleineres Resultat des Unterschiedes ergeben also = 0.000006. Um den Temperatureinfluss bei diesem Versuche auszuschalten, wurde das spezifische Gewicht gleich-

ferido tratava-se duma solução higroscópica, pode-se se dar o caso de se tratar de líquidos voláteis e nesse caso verificaríamos um aumento na densidade ao contrario da diminuição observada.

2. Variando a capacidade dum picnometro sob a influencia da temperatura como rezultante da dilatação do vidro dezejamos conhecer por determinação experimental qual a influencia que exerceria uma diferença de temperatura sobre a relação entre dois picnometros. Assim, fizemos a determinação, a temperatura da agua distilada com que enchemos o picnometro sendo de 36°. Com o fim de estabelecer a igualdade de temperatura entre os picnometros elles estiveram 3 horas no quarto-estufa a 37°, sendo os picnometros aí cheios com agua a 36°, temperatura que tomaram os líquidos, quando conservados na estufa. A experiencia mostrou que a capacidade do picnometro 50 era a 36° de 51.7209 e a do 25 de 25.8891. A relação é pois de 1.9978, sendo a 26° igual a 1.9984, havendo pois uma diferença 0,0006 entre a relação obtida a 36° e a 26°.

Se se tratar de picnometros feitos do mesmo vidro e com a mesma forma naturalmente não deverá haver diferença entre relações obtidas a diversas temperaturas, visto que a dilatação será proporcional á capacidade.

zeitig in verschiedenen Pyknometern bestimmt.

Die Resultate haengen selbstverstaendlich von der Natur der filtrierten Fluessigkeiten ab. Im erwahnten Falle handelte es sich um eine hygroskopische Fluessigkeit; es kann der Fall eintreten, dass wir es mit fluechtigen Fluessigkeiten zu tun haben, wobei wir eine Erhoehung des spezifischen Gewichtes im Gegensatz zur oben beobachteten Herabsetzung finden wuerden.

2. Da der Rauminhalt eines Pyknometers nach der bestehenden, von der Temperatur abhaengigen Ausdehnung des Glases wechselt, wuenschten wir, den etwaigen Einfluss eines Temperaturunterschiedes bei 2 Pyknometern experimentell festzustellen. Auf diese Weise machten wir die Bestimmung mit destilliertem Wasser von 36°, das zur Auffuellung des Pyknometers benutzt wurde. Um eine gleichmaessige Temperatur zwischen den Pyknometern herzustellen, verblieben sie 3 Stunden im Brutraum bei 37°, wo sie mit Wasser von 36° angefuellt wurden, eben die Temperatur, welche die Fluessigkeiten bei Aufbewahrung im Brutraum annahmen. Aus dem Versuch ergab sich, dass der Rauminhalt des Pyknometers 50 bei 36° 51.7209 betrug, und der des Pyknometers 25 25.8891. Das Verhaeltnis ist demnach 1.9978, bei 26° = 1.9984, also ein Unterschied von 0.0006 zwischen den bei 36° und 26° erlangten Resultaten.

Falls wir ueber Pyknometer von gleichem Glase und gleicher Form verfuegen, so wird natuerlich kein Unterschied zwischen den bei verschiedenen Temperaturen erlangten Resultaten zu konstatieren sein, denn die Ausdehnung wird dem Rauminhalt proportional sein.

Protocolo de experiencias.

Verificação da exatidão do metodo. Mercurio metalico.

Picnometro 25. Tara de vidro. Pipeta I. Densidade do mercurio a temperatura da experiencia (27°) = 13.531. Pezo do mercurio introduzido no picnometro 41.1183.

64.0514	64.0514	69172	69172
25.9610	59.1342	.72260	.69166
38.0904	4.9172	41432	.00006
3.0403			
41.1307		.58081	
		.00006	13.531
		.58087	1.001
		.09795	12.530
		.48292	

Pezo achado do mercurio. . . . 41.1307
 Diferença com o real 0.0124
 Erro 0.03 o/o

Verificação da exatidão do metodo. Mercurio metalico.

Picnometro 25. Tara de vidro. Pipeta I. Densidade do mercurio a temperatura da experiencia (28°) = 13.529. Pezo do mercurio introduzido no picnometro 3.5440.

29.2377	29.2377	69156	69156
25.9520	24.3223	.72260	.69166
3.2857	4.9154	.41416	.09990
.2562			
3.5419		.50663	
		.99990	13.529
		.50653	.999
		.09795	12.530
		.40858	

Mercurio calculado. 3.5419
 » introduzido 3.5440
 0.0021

Erro 0,06 o/o

Verificação da exatidão do metodo. Mercurio metalico.

Protokoll der Versuche.

Feststellung der Genauigkeit der Methode. Metallisches Quecksilber.

Pyknometer 25. Tara aus Glas. Pipette I. Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei Temperatur des Versuches (27°) = 13.531. Gewicht des in den Pyknometer eingefuehrten Quecksilbers 41.1183.

64.0514	64.0514	69172	69172
25.9610	59.1342	.72260	.69166
38.0904	4.9172	41432	.00006
3.0403			
41.1307		.58081	
		.00006	13.531
		.58087	1.001
		.09795	12.530
		.48292	

Gefundenes Gewicht des Quecksilbers 41.1307
 Unterschied mit dem wirklich. Gewicht 0.0124
 Fehler 0,03 o/o

Feststellung der Genauigkeit der Methode. Metallisches Quecksilber.

Pyknometer 25. Tara aus Glas. Pipette I. Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei Temperatur des Versuches (28°) = 13.529. Gewicht des in den Pyknometer eingefuehrten Pyknometers 3.5440.

29.2377	29.2377	69156	69156
25.9520	24.3223	.72260	.69166
3.2857	4.9154	.41416	.09990
.2562			
3.5419		.50663	
		.99990	13.529
		.50653	.999
		.09795	12.530
		.40858	

Berechnetes Quecksilber 3.5419
 Eingefuehrtes » 3.5440
 0.0021

Fehler. 0,06 o/o

Feststellung der Genauigkeit der Methode. Metallisches Quecksilber.

Picnometro 26. Tara de vidro. Pipeta I.
Densidade do mercurio a temperatura da experiencia (28°) = 13.528. Pezo do mercurio introduzido no picnometro 0.6213.

26.5254	26.5254	.69156	.69156
25.9520	21.6098	.72260	.69166
00.5730	4.9156	.41416	.99990
0.0457			
0.6191		.75846	
		.99990	
		.75836	13.528
		.09798	0.999
		.66038	12.529
Pezo real do mercurio.			.6213
Pezo achado			.6191
Diferença.			.0022
Erro 0,3 o/o			

Dozajem do bario. 0200 gr. de Cl²Ba.
Precipitado com solução de acido sulfurico. Picnometro 35 e 10.

39.3735	18.9595	.02502	.02502
13.2120	8.3665	.39030	.02336
26.1615	10.5930	0.41532	.00166
26.0210			
00.1405		.14768	
.0405		.00166	
.1910		.14934	4.486
		.54183	1.004
		.60751	3.482
Valor calculado em Cl ² Ba.			0.1998 gr.
Diferença			0.0002 gr.

Dozajem do bromo 0.400 de bromureto de potassio.
Precipitado com nitrato de prata. Picnometro 25 e 10.

40.047	19.1252	.03176	.03176
13.212	8.3665	.39030	.02336
26.835	10.7587	.42206	.00840
26.428			
00.407		.60959	
0.0773		.00840	
.4843		0.61799	6.390
		0.73006	1.019
		0.88793	5.371
Valor calculado em BrAg.			.4520
Diferença			.0323

Pyknometer 25. Tara aus Glas. Pipette I.
Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei Temperatur des Versuches (28°) = 13.528. Gewicht des in den Pyknometer eingefuehrten Quecksilbers 0.6213.

26.5254	26.5254	.69156	.69156
25.9520	21.6098	.72260	.69166
00.5730	4.9156	.41416	.99990
0.0457			
0.6191		.75846	
		.99990	
		.75836	13.528
		.09798	0.999
		.66038	12.529
Wirkliches Gewicht des Quecksilbers			.6213
Gefundenes	»	»	.6191
Unterschied			0.0022
Fehler. 0,3 o/o			

Dosierung des Baryums. 0.200 gr. Cl²Ba.
Praecipitation mit einer Loesung von Schwefelsaeure. Pyknometer 25 und 10.

39.3735	18.9595	.02502	.02502
13.2120	8.3665	.39030	.02336
26.1615	10.5930	0.41532	.00166
26.0210			
00.1405		.14768	
.0405		.00166	
.1910		.14934	4.486
		.54183	1.004
		.60751	3.482
Berechneter Wert an Cl ² Ba			0.1998 gr.
Unterschied			0.0002 »

Dosierung von Brom. 0.400 Bromkalium.
Praecipitation mit Silbernitrat. Pyknometer 25 und 10.

40.047	19.1252	.03176	.03176
13.212	8.3665	.39030	.02336
26.835	10.7587	.42206	.00840
26.428			
00.407		.60959	
0.0773		.00840	
.4843		0.61799	6.390
		0.73006	1.019
		0.88793	5.371
Berechneter Wert an Bromsilber			.4520
Unterschied			.0323

Dozajem do iodo 0.200 de I K
Precipitado com nitrato de Prata. Picno-
metro 25 e 10.

		.02738	.02738
39.5988	19.0218	.39030	.02336
13.2120	8.3665	.41768	0.00402
26.3868	10.6553		
26.1630		.34986	
0.2238		.00402	
0.0514			
0.2752		0.35388	5.402
		0.64276	1.009
		.71112	4.393
Valor calculado em I K			0.193
Diferença			0.007

Dozajem do calcio. 0.3073 gr. de
CaCO³.

Precipitação com acido oxalico. Picno-
metro 25 e 10. As pezadas foram feitas com
os picnometros tarados com tara de latão.

26.3876	10.657	.02764	.02764
26.1780		.39030	.02336
00.2096		0.41794	0.00428
0.1778			
.3874		.32139	
		.00428	
		0.32567	2.20
		0.07555	1.01
		0.25012	1.19
Valor calculado em CaC ₂ O ₄ + aq =			0.3933
Valor achado			0.3874
Diferença			0.0059

Dozajem do cloro. 0.200 de Cl²Ba.
Precipitado com azotato de prata. Picno-
metro 25 e 10.

39.4445	19.0340	.02690	.02690
13.2120	8.3665	.39030	.02336
26.2325	10.6675	.41720	.00354
26.1340			
00.0985		.99145	
0.0220		.00354	
0.1205		0.99499	5.501
		0.65254	1.008
		0.34245	4.493
Valor calculado em ClAg =1174
» achado =1205
Diferença0031

Dosierung von Jod. 0.200 Jodkalium.
Praecipitation mit Silbernitrat. Pykno-
meter 25 und 10.

		.02738	.02738
39.5988	19.0218	.39030	.02336
13.2120	8.3665	.41768	0.00402
26.3868	10.6553		
26.1630		.34986	
0.2238		.00402	
0.0514			
0.2752		0.35388	5.402
		0.64276	1.009
		.71112	4.393
Berechneter Wert an Jodkalium			0.193
Unterschied			0.007

Dosierung von Calcium. 0.3073 gr.
CaCO³.

Praecipitation mit Oxalsaeure. Pykno-
meter 25 und 10. Die Waegungen wurden
mit Pyknometern gemacht, deren Tara mit
Messing bestimmt wurde.

26.3876	10.657	.02764	.02764
26.1780		.39030	.02336
00.2096		0.41794	0.00428
0.1778			
.3874		.32139	
		.00428	
		0.32567	2.20
		0.07555	1.01
		0.25012	1.19
Berechneter Wert an CaC ₂ O ₄ + aq =			0.3933
Gefundener Wert			0.3874
Unterschied			0.0059

Dosierung von Chlor. 0.200 de Cl²Ba.
Praecipitation mit Salpetersaeure. Pykno-
meter 25 und 10.

39.4445	19.0340	.02690	.02690
13.2120	8.3665	.39030	.02336
26.2325	10.6675	.41720	.00354
26.1340			
00.0985		.99145	
0.0220		.00354	
0.1205		0.99499	5.501
		0.65254	1.008
		0.34245	4.493
Berechneter Wert an ClAg =			.1174
Gefundener Wert1205
Unterschied0031

BIBLIOGRAFIA

(Bibliographie)

- BAILEZ, G. & CAIN, J. 1890 Ein einfaches und schnelles Verfahren der Gewichtsanalyse. Society of Chemical Industry X p. 329, citado no «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Referate 1891 p. 534.
- BEUDANT, F. 1828 Notice sur la pesanteur spécifique des corps considérée comme caractère minérologique. Ann. d. Chem. & Phys. Sér. 2 Tom. 38 p. 398.
- BORDIER, H. 1898 Les actions moléculaires dans l'organisme. Scientia No 4. George Carré & C. Naud Paris.
- GAUD, F. 1894 Sur un nouveau dosage ponderal du glucose. C. R. Acad. Sc. Paris Tom. CXIX.
- HASSENFRATZ, J. H. 1798 De la pesanteur spécifique des corps à différents degrés de grosseur. Ann. d. Chem. & Phys. Sér. 1 Tom. 26 p. 188.
- SEMENOFF, M. A. 1865 Sur la loi des volumes dans les doubles décompositions chimiques. Ann. d. Chem. & Phys. Sér. 4 Tom. 6 p. 115.

