Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen.

Von

R. Bunsen.

(Hierzu Tafel I.)

Das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Ermittlung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen beruht nicht auf einem neuen Principe; es ist vielmehr von dem bisher üblichen nur in der praktischen Ausführung verschieden. Dasselbe bezweckt, mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den geringsten Beobachtungselementen eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen. Es beruht erstens auf der leichten Herstellung von Glasgefässen, welche bis auf Hundertel eines Kubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht hat; zweitens auf der Anwendung eines unveränderlichen, vollkommen luftdichten Verschlusses von sehr einfacher Einrichtung, der es möglich macht, ein und dasselbe ein für allemal gewogene Gefäss beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können; und drittens endlich auf der Beschaffung eines einfachen Mittels um in einem verhältnissmässig grossen Luftbade beliebige, fast vollständig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

Zur Anfertigung der Gefässe von gleicher Glasmasse und gleichem Rauminhalte schmilzt man eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grosser Glühröhren von ungefähr 25 Mm. Durchmesser und 1-3 Mm. Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu und füllt dieselben mittelst einer guten Burette mit gleichen,

*) Ann.-I. d. Chem. u. Pharm. Bd. 14[. S. 273 ff,

Fredericus. Zeitschrift. VI Jahrgang.

etwa 170 bis 200 CC. betragenden Raumtheilen Wasser an. Ist der Wasserstand mit einem Kreidestrich bezeichnet, so zieht man die wieder entleerten und getrockneten Röhren nach dem Augenmaasse in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen, im Glase etwas verdickten, nicht ganz 1 Mm. weiten und ungefähr 100 Mm. langen Spitzen aus, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abschneidet und dann glatt schmilzt. Figur 1 stellt ein so hergerichtetes Glasgefäss dar.

Ist von jedem Gefässe I. II. III. das Gewicht R_1 R_2 R_3 in Grammen bestimmt, so füllt man jedes derselben mittelst eines hohlen Glasfadens, der mit einem Trichter durch ein Kautschukrohr verbunden ist, mit Wasser an und bestimmt abermals deren Gewichte W_1 W_2 W_3 . Die Rauminhalte V_1 V_2 V_3 der Gefässe in CC. sind dann:

$$\begin{aligned} \text{I. } W_1 - R_1 &= V_1 \\ \text{II. } W_2 - R_2 &= V_2 \\ \text{III. } W_3 - R_3 &= V_3 \\ \text{IV. } W_4 - R_4 &= V_4. \end{aligned}$$

Ergibt sich dabei V_4 als das kleinste Volumen, so müssen die Rauminhalte der übrigen Gefässe, wenn sie V_4 gleich werden sollen, verkleinert werden, und zwar

$$\begin{aligned} \text{I um } V_1 - V_4 \\ \text{II } ,, \quad V_2 - V_4 \\ \text{III } ,, \quad V_3 - V_4 \\ \text{V } ,, \quad V_5 - V_4. \end{aligned}$$

Diese Verkleinerung geschieht auf folgende Weise: Man zieht einen Glasstab zu massiven Fäden von einer solchen Dicke aus, dass dieselben noch durch die capillaren Spitzen in die Glasgefässe geschoben werden können. Ist s das specifische Gewicht des Glases, aus welchem diese Fäden bestehen, so hat man nur von diesen in gleich lange Stücke zerschnittenen und an den Enden rund geschmolzenen Fäden die Gewichte

$$\begin{aligned} s (V_1 - V_4) \\ s (V_2 - V_4) \\ s (V_3 - V_4) \end{aligned}$$

abzuwägen und dieselben in die betreffenden Gefässe fallen zu lassen, um den Hohlraum aller gleich gross zu machen. In der folgenden Tabelle ist die Calibrirung von fünf solcher Gefässe zusammengestellt:

Nummer der Gefässe.	Gewicht d. Gefässe mit Luft R	Gewicht d. Gefässe mit Wasser W	Hohlraum d. Gefässe V	V—V ₄	s(V—V ₄)*	V—s(V—V ₄)
	Grm.	Grm.	CC.	CC.	Grm.	CC.
I	55,8237	234,053	178,2293	1,6051	4,0808	176,6242
II	57,2438	235,807	178,5632	1,9390	4,9297	176,6242
III	56,4273	233,255	176,8277	0,2035	0,5174	176,6242
IV	55,3758	232,000	176,6242	0,0000	0,0000	176,6242
V	51,6725	231,020	179,3475	2,7233	6,9238	176,6242

Das Gewicht der Gefässe mit den darin befindlichen Glasfäden ist jetzt

$$\text{I. } R_1 + s(V_1 - V_4)$$

$$\text{II. } R_2 + s(V_2 - V_4)$$

$$\text{III. } R_3 + s(V_3 - V_4).$$

Es ergibt sich unter diesen Gewichten $R_2 + s(V_2 - V_4)$ als das grösste. Man hat daher die Gewichte der anderen Gefässe hiervon abzuziehen, um die Gewichte der Glasmassen zu erhalten, welche ihnen zugelegt werden müssen, damit sie alle das Gewicht $R_2 + s(V_2 - V_4)$ haben. Diese den einzelnen Gefässen zuzulegenden Gewichte verfertigt man aus Glasstäben, von deren fein ausgezogenen Spitzen man so viel abbricht oder in einer kleinen Lampenflamme wieder hinzuschmilzt, dass sie die verlangte Schwere haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfen rund schmilzt und mit den Nummern der zugehörigen Gefässe mit dem Schreibdiamanten versieht. Die folgende Tabelle gibt eine solche Gewichtsjustirung der obigen fünf Gefässe:

Nummer der Röhre.	R	s(V—V ₄)	R+s(V—V ₄)=II	II ₂ —II	II+(II ₂ —II)
I	55,8237	4,0808	59,9045	2,2690	62,1735
II	57,2438	4,9297	62,1735	0,0000	62,1735
III	56,4273	0,5174	56,9447	5,2288	62,1735
IV	55,3758	0,0000	55,3758	6,7977	62,1735
V	51,6725	6,9238	58,5963	3,5772	62,1735

*) $s = 2,5424$.

Wenn im Folgenden von einem dieser justirten Gefässe die Rede ist, so wird das ihm zukommende Glasgewicht $II_2 - II$ stets als zu demselben gehörig vorausgesetzt. Die Zahlen der letzten Verticalcolumnne geben das Gewicht der einzelnen Gefässe noch nicht mit aller Schärfe, da auf den Feuchtigkeitszustand und die Dichtigkeitsveränderungen der atmosphärischen Luft während der Wägungen keine Rücksicht genommen wurde. Für den Zweck der nachfolgenden Untersuchungen genügt es, nur die Gewichts differenzen, welche die einzelnen Gefässe zeigen, auf das Genaueste festzustellen. Diess geschieht auf folgende Weise: Das Gefäss I wird auf die rechte Wagschale, das Gefäss V auf die linke gelegt und die Gleichgewichtslage der Wage bestimmt. V wird darauf durch jedes der übrigen Gefässe der Reihe nach ersetzt und die sich dabei ergebenden Gewichts differenzen bestimmt. Bezeichnet man das unbekannte Gewicht des Gefässes V mit T_v , die gefundenen successiven Differenzen mit Δ_{II} Δ_{III} Δ_{IV} und die Gewichte der Gefässe entsprechend mit G_{II} G_{III} G_{IV} , so ergibt sich:

$$G_{II} = T_v + \Delta_{II}$$

$$G_{III} = T_v + \Delta_{III}$$

$$G_{IV} = T_v + \Delta_{IV}$$

$$G_v = T_v.$$

Um Δ , welches selten mehr als Bruchtheile eines Milligramms beträgt, zu bestimmen, wartet man am besten die Gleichgewichtslage des Wagebalkens nicht ab, sondern berechnet den derselben entsprechenden Ausschlag der Zunge aus einer Anzahl beobachteter Schwingungen. Vor der Wägung wurden sämmtliche Gefässe durch Aussaugen mittelst eines hohlen feinen Glasfadens mit der Luft, worin die Wägung geschah, gefüllt, mit einem Leinentuch abgewischt, rasch durch die Flamme einer nichtleuchtenden Lampe gezogen, um sie von jeder etwa anhaftenden Electricität zu befreien, und die Wägung selbst erst nach Verlauf von ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden ausgeführt, wobei stets das Gefäss I als Tara auf der rechten Wagschale lag.

Die Abweichungen der nach unten gekehrten Zunge der Wage von der verticalen Stellung wurden als positiv gerechnet, wenn sie nach der Linken des Beobachters, als negativ, wenn sie nach der Rechten desselben stattfanden. Bezeichnen $a_1, a_2, a_3 \dots$ die in dieser Weise gerechneten, bei den Schwingungen des Wagebalkens aufeinander folgenden Maxima und Minima jener Abweichung, so gibt

$$r = \frac{1}{n} \left(\frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_3 + a_4}{2} + \dots + \frac{a_n + a_{n+1}}{2} \right)$$

den Stand der Zunge für die Ruhelage des Wagebalkens an. Bei allen Wägungen wurden sieben Schwingungen mit dem Fernrohr beobachtet und die Ablesungen derselben erst begonnen, wenn das Maximum der Abweichung der Zunge zwischen $+ 5$ und $+ 6$ fiel, wie man aus folgendem Beispiel ersieht:

$$\begin{array}{rcl}
 + & 5,9 & \\
 - & 4,4 & + 0,75 \\
 + & 5,3 & + 0,45 \\
 - & 3,9 & + 0,70 \\
 + & 4,8 & + 0,45 \\
 - & 3,4 & + 0,70 \\
 + & 4,4 & + 0,50 \\
 \hline
 r = & \frac{3,55}{6} & = + 0,592.
 \end{array}$$

Aus der Regelmässigkeit der Differenzen in der zweiten Vertical-columne lässt sich die Genauigkeit der einzelnen Wägungen beurtheilen, indem sich alle Fehler, die durch Bodenerschütterung, Luftzug, ungleiche Erwärmung der Wage u. s. w. herbeigeführt werden, sogleich als Unregelmässigkeiten in den Schwingungsdifferenzen zu erkennen geben. Eine wesentliche Bedingung für die Schärfe der Wägungen ist es, dieselben nach einem Systeme auszuführen, bei welchem alle Veränderungen der Wage, die nicht innerhalb zweier kurz auf einander folgender Wägungen eintreten, auf das Resultat keinen Einfluss ausüben können. Bezeichnet man mit r_2 r_3 r_4 r_5 den jedesmaligen, aus den Schwingungsbeobachtungen berechneten Stand der Zunge in der Ruhelage der Wage, bei successiver Belastung der linken Schale mit den Gefässen II, III, IV, V, unter Benutzung des Gefässes I als Tara auf der rechten Schale, und nimmt man ein r — bei den vorliegenden Wägungen r_5 — als Punkt an, von welchem aus die Ausschläge gerechnet werden, so sind

$$r_2 - r_5 \quad r_3 - r_5 \quad r_4 - r_5 \dots$$

die Ausschläge in Scalentheilen, welche die betreffenden Gefässe bei Ruhelage des Balkens hervorbringen. Hat man ein- für allemal das Gewicht δ bestimmt, welches bei Belastung mit einem der Gefässe einem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so erhält man die Gewichts-differenzen Δ , welche die einzelnen Gefässe mit dem Gefässe V zeigen, aus der Gleichung

$$\Delta = \delta (r_n - r_5).$$

Drei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Wägungen gaben für δ

0,00079 Grm.

0,00071 „

0,00073 „

im Mittel 0,00074 Grm.

und als Gewichtsunterschiede zwischen V und II, III, IV

+ 0,00005 — 0,00031 — 0,00060

+ 0,00000 — 0,00026 — 0,00070

— 0,00005 — 0,00032 — 0,00074

0,00000 = Δ_{II} — 0,00030 = Δ_{III} — 0,00068 = Δ_{IV} .

Zum luftdichten Verschliessen der Gefässe benutzt man gegen 50 Mm. lange, etwa 5 Mm. weite, nach ihrer Mitte hin sich allmählich etwas verengende Glasröhren, Fig. 2 $\alpha\alpha$, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Kautschuk ausgefütert sind und deren Enden mit dem aus einem Glasstab vor der Lampe angefertigten Glasstöpselchen δ verschlossen werden. Die Ausfüterung mit Kautschuk geschieht auf folgende Weise. Man bindet einen Faden von starkem Sattlerzwirn an das Ende einer Kautschukröhre ohne Naht, die ziemlich stark im Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre sein muss, welche damit ausgefütert werden soll. Nachdem die über die Anknüpfung des Fadens hervorragende Kautschukmasse mit der Scheere so viel als möglich entfernt ist, werden die Glasröhren auf den Faden gereiht. Zieht man den letzteren stark an, so verlängert sich das an einem Ende festgehaltene Kautschukrohr um das Vier- bis Sechsfache und wird dabei so dünn, dass man die Glasröhren bequem in angemessenen Entfernungen von einander daraufschieben kann. Lässt man jetzt die ausge-dehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder annehmen, so presst sie sich mit solcher Gewalt in die Glasröhren ein, dass sich, wo die Glaswand das Kautschuk berührt, ein optischer Contact bildet. Diese allseitig von einer Glaswand umschlossenen Kautschukröhren ändern ihr Gewicht an der Luft fast gar nicht und geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliesst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefässen steckt, einen hermetischen Verschluss, der sich jederzeit wieder leicht öffnen lässt. *) Da diese

*) Vor den gewöhnlich benutzten Kautschukröhren verdienen diese ausgefüterten Glashülsen fast in allen Fällen den Vorzug. Sie lassen sich auch vortrefflich als Hähne benutzen, wenn man in die Kautschukröhre vor dem Einziehen in die Glashülse ein seitliches Loch mit der Scheere ausschneidet.

Kautschukverschlüsse mitgewogen werden, so muss ihr Gewicht ebenfalls gleich gemacht werden. Man versieht dieselben mit den ihren Gefässen zugehörigen Nummern und bewirkt ihre Justirung auf folgende Weise. Hat man z. B. fünf solcher Verschlüsse I_k , II_k , III_k , IV_k , V_k von ungefähr gleichen Dimensionen hergerichtet, so lässt man die zugehörigen, aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen, Fig. 2, δ nicht in einen Knopf zum Anfassen, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen. Durch Abbrechen und Wiederanschmelzen des Glasfadens lassen sich dann die Verschlüsse mit ihren Stöpfeln leicht von nahezu gleichem Gewicht erhalten. Verschluss I_k wird nun auf die rechte Schale als Tara und Verschluss V_k auf die linke Schale gelegt, die Gleichgewichtslage der Wage durch Schwingungen beobachtet und die Gewichts differenzen, welche II_k , III_k , IV_k mit V_k zeigen, wie es oben in Beziehung auf die Gefässe geschah, genau bestimmt. Ist T_5 das unbekannte Gewicht von V_k , Δ_2 Δ_3 . . . der Gewichtsunterschied zwischen V_k und den einzelnen Verschlüssen, so ergibt sich für das Gewicht g derselben:

$$II_k \dots g_2 = T_5 + \Delta_2$$

$$III_k \dots g_3 = T_5 + \Delta_3$$

$$IV_k \dots g_4 = T_5 + \Delta_4.$$

Die auf diese Weise ausgeführten Wägungen ergaben

— 0,00059	— 0,00060	— 0,00041
— 0,00062	— 0,00046	— 0,00043
— 0,00070	— 0,00055	— 0,00053
— 0,00040	— 0,00043	— 0,00033

im Mittel — 0,00056 = Δ_2 — 0,00051 = Δ_3 — 0,00043 = Δ_4 .

Unter den justirten Gefässen findet sich stets eins, hier das Gefäss IV, welches gar keine Glasfäden enthält. Dasselbe dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll.

Das Gefäss, welches die wenigsten Glasfäden enthält, hier III, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, mit der das Gas oder der Dampf verglichen werden soll.

Steckt man eine am Ende verschlossene Glasröhre mit seitlich eingefeilter Oeffnung in eine solche Kautschukhülse, so kann man diese Oeffnung durch Drehung der Hülse um ihre Achse an der Kautschukwand verschliessen, oder durch die ausgeschnittene Stelle des Kautschuks mit dem Kanal der Hülse communiciren lassen

Das Gefäß V, welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen.

Das Gefäß II wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmässiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen.

Das Gefäß I endlich wird in Reserve zurückgelegt, um mit Hülfe desselben jederzeit ein neues Gefäß herstellen zu können, wenn eins der alten zerbrochen oder unbrauchbar wird.

Denken wir uns IV mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, III mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Drucke und bei ein und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Kautschukhülsen verschlossen, so ist die Gewichts-differenz, welche zwischen dem luftleeren Gefässe V und dem mit Gas oder Dampf gefüllten IV besteht, dividirt durch den Gewichtsunterschied, welchen dasselbe luftleere Gefäß V und das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäß III zeigt, das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene specifische Gewicht.

Es ist zweckmässig, um sich vor Verwechslungen und Rechnungsfehlern möglichst sicher zu stellen, alle Wägungen nach ein und demselben Schema auszuführen. Jede einzelne Wägung setzt sich aus drei Elementen zusammen:

- 1) dem Auflegen der Gewichte p zur Auswägung bis auf Centigramme;
- 2) der Einstellung des Milligrammhakens auf den Theilstrich m zur Auswägung bis auf Miligramme;
- 3) den Schwingungsbeobachtungen δr zur Auswägung bis auf Zehntel-Milligramme.

Es seien, während II_k und II als Tara auf der rechten Wage-schale, IV_k und IV mit dem darin befindlichen Gase oder Dampfe vom Gewichte P_g auf der linken liegt, die gefundenen Werthe der drei Wägungselemente p_t , m_g , δr_g , wo p_t negativ ist, wenn das Gewicht auf die rechte Schale gelegt wird, positiv dagegen, wenn es auf der linken liegt, m für den rechten Arm des Wagebalkens positiv, für den linken negativ zu nehmen ist und die Ausschläge der vertical herabreichenden Zunge nach links positiv und nach rechts negativ zu setzen

sind. Man hat dann für das auf den Nullpunkt der Scale bezogene Gewicht G der Belastung:

$$G = T_v + \Delta_{IV} + T_s + \Delta_4 + p_t + m_g + \delta r_g + P_g.$$

Werden jetzt IV_k und IV durch das luftleere Gefäß V nebst V_k ersetzt und die drei neuen Wägungselemente p_g , m_v und δr_v für die der vorigen gleiche Belastung G abermals bestimmt, so hat man, wenn bei dieser zweiten Wägung, wie es am Bequemsten ist, p_t auf der Wage liegen bleibt;

$$G = T_v + T_s + p_t + m_v + \delta r_v + p_g$$

und mithin durch Subtraction beider Gleichungen das Gewicht P_g des in dem gewogenen Gefässe IV enthaltenen Gases oder Dampfes:

$$P_g = p_g + m_v - m_g + \delta r_v - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4.$$

Ganz auf gleiche Weise findet man das Gewicht P_1 der in dem Gefässe III bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eingeschlossenen trockenen atmosphärischen Luft:

$$P_1 = p_1 + m_v - m_1 + \delta r_v + \delta r_1 - \Delta_{III} - \Delta_3.$$

Da nun die Gewichte gleicher Volumina von Dämpfen und Gasen bei hinlänglicher Entfernung von ihrem Condensationspunkte, beide von ein und derselben beliebigen Temperatur und von ein und demselben beliebigen Drucke, sich wie ihre Dichtigkeiten verhalten, so ergibt sich das gesuchte specifische Gewicht S des Gases oder Dampfes aus der Gleichung:

$$S = \frac{P_g}{P_1}.$$

Ist man nicht im Besitze der Mittel, das Gefäß V vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volumen desselben, der Temperatur und dem Manometerstande der Luftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Lufrückstandes. Die vollständige Gleichung wird dann:

$$S = \frac{p_g + m_v - m_g + \delta r_v - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4 + \lambda}{p_1 + m_v - m_1 + \delta r_v - \delta r_1 - \Delta_{III} - \Delta_3 + \lambda}.$$

Beim Zuschmelzen des 176,6 CC. fassenden Gefässes V betrug die Temperatur 18°C . und der Stand des Manometers $0_m,0030$ Quecksilberdruck. Daher ist

$$\lambda = 0,00085 \text{ Grm.}$$

Da nur die Kautschukhülsen der Gefässe III und IV erneuert zu werden brauchen, die Hülsen I_k und V_k der Gefässe I und V aber bei der Wägung nur die Rolle von Gewichten spielen, so ist es zweckmässig, diese Hülsen I_k und V_k gleich anfangs durch Glasgewichte zu ersetzen, die unveränderlicher sind und mit Hülfe deren man jederzeit

das Gewicht der neu angefertigten Stäbe III und IV wieder bestimmen kann. Es ist überhaupt gerathen, die Hütten III und IV, wenn deren Kautschuk mit trockenen Gasen oder Dämpfen während eines Versuchs in Berührung gekommen ist, vor jedem neuen Versuch zu waschen und erforderlichen Falls mit einer neuen Kautschukfütterung zu versehen.

Der Thermostat, in welchem die Gefässe mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, ist Fig. 3 abgebildet. A ist ein 40 Centimeter langer, unten geschlossener Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt, mit einer horizontalen grossen Achse von 8 Centimeter und einer kleinen von 5,5 Centimeter. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei 7 bis 8 Millimeter dicke eingebohrte und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus; welche so durch die Lampenhornteile gehen, dass sie die verticale Achse des Flammenkegels der nicht leuchtenden Lampe rechtwinklig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. Durch diese Vorrichtung wird bewirkt, dass die dem Kupfergefäss durch Leitung zugeführte Wärmemenge innerhalb gewisser Grenzen von der Höhe der Flammen fast ganz unabhängig ist und fast nur von dem Abstände derselben von dem Kupfergefässe bedingt wird. Um die Ungleichheiten in der Vertheilung der auf diese Weise zugeführten Wärmemenge fortzuschaffen, ist im Kupfergefäss ein zweites, etwas kleineres, gleich geformtes, ebenbürtiges geschlossenes, mit dem Aeusseren fest verbundenes so angebracht, dass beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Ungleichheiten in der Erhitzung der äusseren Kupferhülle werden in dieser Luftschicht durch Strahlung so vollständig ausgeglichen, dass man bei richtiger Einstellung der Lampe innerhalb der inneren Kupferhülle eine gleichförmige Temperatur erhält, welche während sehr langer Zeitdauer von dem Augenblick an auf Nist ganz gleicher Höhe fixirt bleibt, wo das Gleichgewicht zwischen der von den Drähten zufließenden und der durch die Luft abgeführten Wärme eingetreten ist. Beide Kupfergefässe sind oben durch Deckel versehensbar, die mit drei correspondirenden Löchern versehen sind, durch welche die Spitzen der zu erhitzenden Glasgefässe und nöthigen Falls auch ein Thermometer hindurchgeführt werden kann. Um möglichst constante Temperaturen zu erhalten, muss der Apparat sorgfältig vor Luftzug und anderen abkühlenden oder erhitzenden Einflüssen bewahrt und die Flammenhöhe bei bedeutenden Änderungen des Gas-

drucks mittelst, des Gashahns oder durch einen Regulator nahezu gleich erhalten werden. Betragt der Gasdruck nur 6 bis 7 Linien Wasserhöhe, wie ihn die Gasbereitungsanstalten gewöhnlich einzuhalten pflegen, so daft die Bleehöhre, welche dem Apparate das Gas aus dem Hauptrohr zufführt, kaum weniger als einen Zoll Durchmesser haben, damit die Flammen eine solche Höhe erreichen, dass beide Zuleitungsdröhte noch im mittleren Theile des Flammenkegels liegen und nicht etwa der obere Draht nur durch die Flammenspitze erhitzt wird.

Die Flammen können in drei gleich weis von einander abliegenden, auf den Zuleitungsdröhten durch Kerben bezeichneten Abständen veto Kupfergefäß eingestellt werden. Diesen drei Abständen entsprechen die Temperaturen $123^{\circ},6$; $144^{\circ},6$ and 176° C. Versieht man die Zuleitungsdröhte mit einer zweiten Reihe von Flammen, so steigt die Temperatur auf 210° C. Bringt man eine grössere Zahl von Zuleitungsdröhten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen fiber 300° C. herstellen *).

Bemerkt man, dass die Temperatur um $0^{\circ},1$ bis $0^{\circ},2$ zu variiren beginnt, so genügt es schon, eine der Lampen ein wenig zu verschieben, um die Temperatur wiederherzustellen, wie man aus den folgenden Beobachtungen**) sieht, bei denen weder der Gashahn verändert, noch ein besonderer Regulator benutzt wurde.

Erste Einstellung :

8,, 0'	7,0° C.	8h 50'	123,2° C.
5 ~	55,0	55	123,2
10	93,8	9~	0* 123,4
15	111,8	5	123,2
20	119,6	10	123,2
25	122,2	15	123,2
30	123,1	20*	123,4
35	123,3	25	123,5
40a	123,4	30	123,2
45	123,3	35	123,2

*) Ich bediene reich fast immer bei chemischen Operationen, die eine constante Temperatur erfordern, solcher Thermostaten mit seitlicher Wärmeeleitung in den verschiedensten, den Umständen angepassten Formen,

**) Die Zeitpunkte, wo eine kleine Verrückung einer Lampe nothig wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Zweite Einstellung:

10 _h 0' 143,0° C.	35 144,5° C.
5 144,6	40 144,4
10* 144,9	45 144,4
15 144,7	50 144,4
20 144,4	55 144,3
25 144,1	11 _h 0 144,3
30 144,5	

Die Füllung der im Thermostaten befindlichen Gefässe geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem es sich um Gase oder Dämpfe handelt. Bei dem Einfüllen von Gasen verfährt man folgendermaassen:

Die Gefässe III und IV, welche das Gas und die trockene atmosphärische Luft aufnehmen sollen, werden in den Thermostaten gebracht, wo sie, auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliesst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillären Röhren der Gefässe hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei aufeinander passende Hälften durchgeschnitten sind.

Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch des innern und äussern Deckels wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunkt beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Kautschukschläuche *a a* geleitet und treten, nachdem sie in den Chlorcalciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Kautschukhülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst des in die Hülse *c* luftdicht eingesteckten capillaren Glasfadens Fig. 5 durch die etwas weiteren capillären Hälse der Glasgefässe bis auf den Boden der letzteren. Um diess sicher und bequem ausführen zu können, legt man den Glasfaden auf das in gleicher Neigung mit dem Thermostaten eingestellte Brett *b*, lässt ihn in das Gefäss hinabgleiten und verbindet ihn dann durch einfaches Einstecken in die Kautschukhülse *c* mit dem Trockenrohr *d*, was bei der Biegsamkeit des Glasfadens sehr bequem zu bewerkstelligen ist. Ist die atmosphärische Luft durch die getrockneten Gase völlig aus den Gefässen verdrängt, so zieht man den Glasfaden in ähnlicher Weise wieder heraus. Geschieht diess langsam, so fliesst bei specifisch schwereren Gasen so viel von dem im oberen erweiterten Theile des Glasfadens befindlichen Gase aus seiner unteren Oeffnung aus, als dem Volumen des hervorgezogenen Glasfadens entspricht. Aber selbst wenn diess nicht der Fall wäre, würde immer noch ein merk-

licher Fehler nicht zu befürchten sein, da das Volumen des Glasgefäßes gegen 176 CC., das des Glasfadens, um welches diese 176 CC. verkleinert werden würden, nur 0,09 CC. beträgt, der begangene Fehler also nicht mehr als ungefähr $\frac{5}{10000}$ des Gesamtvolumens ausmacht.

Handelt es sich um Dampfdichtebestimmungen, so wird die trockene atmosphärische Luft auf die eben angegebene Weise in das betreffende Gefäß geleitet, die zur Dampfbildung bestimmte Flüssigkeit in das für die Gaswägungen bestimmte Gefäß mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und das Gefäß in den Thermostaten gebracht. Man versieht jetzt das aus dem Kork des Thermostaten hervorragende Capillarrohr des Dampfgefäßes mit der Fig. 3 *B* abgebildeten Vorrichtung, welche dazu bestimmt ist, sowohl die verdampfte Flüssigkeit ohne Verlust wiederzugewinnen, als auch während und nach der Verdampfung einen Selbstverschluss der Capillarröhre zu bewirken, der den dampferfüllten Hohlraum des Gefäßes von der äusseren atmosphärischen Luft dampfdicht absperirt. Fig. 6 zeigt diese Einrichtung in ihren Einzelheiten: *a* ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefäßes nicht ganz ausfüllender Platindraht; *b* ein über Draht und Capillare geschobenes, auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei *f* zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt, indem er sich in die weitere Röhre *b* ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung *c*, wodurch ein Herabfließen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende *c* vollständig verhindert wird; *d* ist ein dicht vor dem Kork befindlicher, bei *d* plattgeschlagener und der Glasoberfläche angepasster Kupferdraht, der durch das kleine Gewicht *β* horizontal gehalten wird. Man erhitzt denselben durch die an dem Thermostaten Fig. 3 seitlich angebrachte bewegliche Lampe gerade so stark, dass er bei *d* mit einem Tröpfchen der zu dem Versuch dienenden Flüssigkeit befeuchtet ein zischendes Geräusch verursacht. Es wird durch diesen erhitzten Draht verhindert, dass in und hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefäßes sich Flüssigkeitstropfen condensiren, welche das Ergebniss des Versuchs völlig illusorisch machen würden. Die Dämpfe der im Thermostaten kochenden Flüssigkeit gehen durch die Röhre *b* in die Fig. 3 *B* abgebildete Kühlvorlage. Sie condensiren sich in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes *a* bei *f* zu einer kleinen, von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Dampfgefäß verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden Dampfblasen durchströmt;

nach Beendigung der Verdampfung hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefäßes und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dämpfdichter Verschluss wirkt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieser Flüssigkeitsfaden durch die Ausdehnung des vom Kochpunkt der Flüssigkeit bis zur Temperatur des Thermostaten erhitzten Dampfes vorgeschoben und zerstört wird, denn aller Dampf, der aus dem Dampfgefäß in die Capillarröhre tritt, wird in dem erkalteten Theile derselben zwischen *c* und *d* condensirt und bewirkt nur eine Verlängerung des absperrenden Fadens. Auf der anderen Seite kann der Faden eben so wenig bei eintretender Abkühlung des Dampfes bis in oder hinter den Kork *δ* zurückgezogen werden, da er sich der erhitzten Stelle *d* weder nähern, noch dieselbe passiren kann, ohne selbst die Dampfmenge zu erzeugen, welche ihn in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt. Wird der Faden bei der sich allmählich steigenden Temperatur dennoch vorgeschoben, so darf man mit Sicherheit schliessen, dass der Dampf mit einem permanenten Gase verunreinigt ist, das entweder von etwas im Dampfgefäß zurückgebliebener atmosphärischer Luft, oder von einer Zersetzung des Dampfes in permanente Gase herühren kann. Die Temperatur, welche von einem Dampfe ohne bleibende Zersetzung desselben nicht mehr vertragen wird, gibt sich durch dieses Merkmal sogleich zu erkennen.

Der beschriebene Dampfverschluss macht die Bestimmung von Dampfdichten zu einer sehr bequemen und sicheren Operation. Man hat einfach nur das mit der betreffenden Flüssigkeit versehene Gefäß neben das von trockener Luft durchströmte Gefäß in den Thermostaten zu bringen, den Apparat bis zur Bildung des Flüssigkeitsfadens ohne Aufsicht sich selbst zu überlassen, dann auf das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäß ein Chlorcalciumröhrchen zu stecken, den Apparat abermals anderthalb Stunden sich selbst zu überlassen und endlich die Kautschukhülsen aufzusetzen, nachdem man zuvor den Flüssigkeitsfaden zwischen *c* und *d* mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch und vollständig entfernt hat. Die Gefäße sind dann nur noch abzuwischen, durch die Flamme zu ziehen, zwei Stunden erkalten zu lassen, und die beiden Gewichts differenzen derselben mit dem luftleeren Gefäß auf einer guten Wage zu bestimmen.

Die beschriebene Methode hat das Eigenthümliche, dass man durch sie stets, unter Benutzung ein und derselben Gefäße, das specifische Gewicht nicht nur der Gase, sondern auch der Dämpfe durch einfache Bestimmung zweier Gewichts differenzen erhält, ohne das Volumen, den

Druck und die Temperatur dieser Dämpfe und Gase zu kennen. Die Wägungsfehler, welche aus den hygroskopischen Eigenschaften des Glases, dem veränderlichen Wasserdampfgehalt und den Druck- und Temperaturveränderungen der in der Wage befindlichen atmosphärischen Luft entspringen, sind dabei so vollständig als möglich eliminiert.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass wenn man, auf die grösste Genauigkeit verzichtend, noch den Barometerstand, die Temperatur des Thermostaten und den Rauminhalt des Dampfgefässes mit in Rechnung zieht, schon drei Gefässe für die Versuche genügen, und dass man, freilich mit noch grösseren Opfern an Genauigkeit, indem man noch den Barometerstand und die Temperatur in der Wage mit beobachtet, schon mit zwei stets von neuem verwendbaren Gefässen für alle Dampf- und Gasdichtebestimmungen ausreicht.

Aus den folgenden Versuchen, welche mit einer nur 100 Grm. Belastung ertragenden Wage ausgeführt wurden, lässt sich der Grad von Genauigkeit ermessen, der durch die beschriebene Methode erreichbar ist. Ich gebe zunächst sechs Kohlensäurebestimmungen, bei deren jeder sowohl das Gas als die trockene atmosphärische Luft von Neuem in die Gefässe gefüllt wurde und die Temperatur des Thermostats zwischen 10° C. und 15° C. betrug.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI
p_g	+0,3200	+0,3200	+0,3200	+0,3300	+0,3200	+0,3200
r_v	+0,595	+0,196	-0,104	+0,066	-0,508	-0,262
r_g	-0,010	-0,516	-0,400	+0,950	+0,141	+0,079
m_g	+4,0	+4,0	+3,4	+4,2	+5,4	+5,0
m_v	+7,0	+6,0	+9,3	0,0	+9,4	+9,0
Δ_{IV}	-0,00068	-0,00068	-0,00068	-0,00068	-0,00068	-0,00068
Δ_4	-0,00043	-0,00043	-0,00043	-0,00043	-0,00043	-0,00043
λ	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085
p_I	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100
r_v	+0,516	+0,409	-0,508	+0,354	+0,016	-0,250
r_I	+0,975	+0,253	-0,025	-0,466	-0,387	+0,050
m_I	+4,0	+4,0	+3,2	+4,4	+6,0	+5,4
m_v	+6,0	+5,0	+6,6	+6,0	+7,0	+7,0
Δ_{III}	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,0003
Δ_3	-0,00051	-0,00051	-0,00051	-0,00051	-0,00051	-0,00051
δ	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074

Aus diesen Wägungselementen ergeben sich folgende Werthe für das specifische Gewicht der Kohlensäure:

I . . .	1,525
II . . .	1,525
III . . .	1,528
IV . . .	1,529
V . . .	1,528
VI . . .	1,529.

Bei keinem der Versuche erreichte die gewogene Kohlensäure ein Gewicht von 0,35 Grm. Nach Regnault's classischen, mit mehr als 19 Grm. Kohlensäure ausgeführten Untersuchungen beträgt das specifische Gewicht dieses Gases:

1,52901.

Die folgenden Versuche sind in denselben Gefässen, welche zu den Kohlensäurebestimmungen dienten, mit reinem Aethyloxyd ausgeführt, dessen Dampf bis auf 143° C. erhitzt war.

Die Gefässe wurden bei jedem Versuche neu gefüllt:

	Versuch VII	Versuch VIII	Versuch IX
p_g	+ 0,3700	+ 0,3900	+ 0,3800
r_v	+ 0,317	+ 1,150	+ 0,525
r_g	— 0,471	— 0,558	+ 0,458
m_g	+ 0,6	+ 8,7	0,0
m_v	+ 7,1	0,0	+ 3,5
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,0002	— 0,00060	+ 0,0003
λ	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085
p_1	+ 0,1500	+ 0,1500	+ 0,1500
r_v	— 0,250	— 0,150	— 0,667
r_1	— 0,208	+ 0,691	+ 0,541
m_1	+ 9,4	+ 0,4	+ 0,3
m_v	+ 6,0	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003
Δ_3	+ 0,00023	+ 0,00023	+ 0,00023
d	+ 0,0005	+ 0,0005	+ 0,0005

Diese Wägungen geben folgende Werthe für das specifische Gewicht des Aetherdampfes:

VII . . .	2,569
VIII . . .	2,563
IX . . .	2,565.

Die folgenden beiden Bestimmungen von Wasserdampf, der bis auf 143° C. erhitzt war, wurden ebenfalls mit denselben Gefässen ausgeführt. Die ganze Menge des gewogenen Wasserdampfes betrug nur ungefähr 80 Milligramm.

	Versuch X	Versuch XI
p_g	+ 0,0800	+ 0,0800
r_v	+ 0,608	— 0,550
r_g	+ 0,573	+ 0,591
m_g	+ 2,2	+ 3,4
m_v	0,0	0,0
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,00451	— 0,00271
λ	+ 0,00085	+ 0,00085
p_1	+ 0,1400	+ 0,1300
r_v	— 0,116	+ 0,291
r_1	+ 0,050	+ 0,091
m_1	+ 6,4	+ 1,1
m_v	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,00030	— 0,00030
Δ_8	+ 0,00111	+ 0,00108
δ	+ 0,0005	+ 0,0005

Die aus diesen Elementen berechneten Werthe des specifischen Gewichts von Wasserdampf sind:

X . . .	0,629
XI . . .	0,622.

Da bekanntlich das specifische Gewicht der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe lässt sich am Besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäss III enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volum V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliessen des Gefässes noch den

Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Luft α , den des Glases β und setzt man:

$$\frac{0,76 \times 773 P_1}{V P} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur:

$$t = \frac{A - 1}{\beta - \alpha A}.$$

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Die Streitfrage, ob Kobalt und Nickel gleiche Aequivalente besitzen, oder nicht, hat durch die jüngsten Arbeiten Erwin von Sommaruga's*) aufs Neue an Interesse gewonnen, zumal diese auf Zahlen führen, wie Schneider sie im Jahre 1857 durch Analyse der Oxalate erhalten hat und nach welchen das Aequivalent des Kobalts = 30, das des Nickels = 29 zu setzen sein würde.

Die Lösung so difficer Fragen kann endgültig nicht vom Einzelnen abhängen, wie auch die Adoption der einen oder der anderen Aequivalentzahl seitens des Analytikers zumeist eine Folge grösseren oder geringeren Vertrauens ist, welches er in die verschiedenen, bei ihrer Ermittlung in Anwendung gekommenen Methoden setzt. Und in der That bietet die Auffindung eines vollkommen zuverlässigen, alle Fehlerquellen ausschliessenden Verfahrens weit grössere Schwierigkeiten, wie die Ausführung der Aequivalentbestimmung selbst.

Diess war ganz besonders hier der Fall, wo es sich darum handelte, zur Beilegung einer wichtigen Differenz nach besten Kräften beizutragen. Weder die Zerlegung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, noch die der Sulphate der fraglichen Metalle schien mir, wie auch Versuche darthaten, der geeignete Weg zur Erreichung des gesteckten Zieles zu sein, denn erstere erwiesen sich theils als zu hygroskopisch, theils bot ihre Reindarstellung Schwierigkeiten; die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum hingegen schliesst, auch

*) Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. LIV.