Mittheilungen aus dem chemischen Institut
der Universität Kiel.

Bestimmung des Molekulargewichts unter Benutzung
hochsiedender Lösungsmittel;

von *L. Rügheimer*.

(Mitbearbeitet von *S. Toeche Mittler* und *E. Rudolphi*.)

(Hierzu Tafel I und II.)

(Eingelaufen am 21. Februar 1905.)

Durch Beckmann¹⁾ wurde auf das Raoult'sche Dampfdruckgesetz ein Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung gegründet, bei welchem aus der Siededifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung auf Grund einer für jedes Lösungsmittel festzustellenden Grösse — der sogenannten molekularen Siedeerhöhung — ein Rückschluss auf die Molekulargrösse des gelösten Körpers gemacht wird. Dies Vorgehen hat sich zweifellos für die Lösung von Fragen bewährt, wie sie meist durch Bestimmung des Molekulargewichts entschieden werden sollen. Indessen erscheint es bei gewissen Problemen zweckmässiger, auf das Raoult'sche Dampfdruckgesetz zurückzugehen. Dies ist aber möglich ohne Aufgabe der experimentellen Vortheile, welche bekanntlich die Benutzung siedender Flüssigkeiten bietet, wenn die Siedecurve des Lösungsmittels oder der Lösung bekannt ist.

Ist SS_1 die Siedecurve des Lösungsmittels, s_0 der Siedepunkt desselben unter dem Druck p_0 , s_1 der Siedepunkt der Lösung, also $s_1 - s_0 = E$ die Siedeerhöhung, so würde das Lösungsmittel unter dem Druck p_1 bei s_1 , dem Siedepunkte der Lösung kochen. Es stellt somit $p_1 - p_0$ die Dampfdruckänderung bei dieser Temperatur dar, deren Kenntniss für die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes zur Berechnung des

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **3**, 603.

Molekulargewichts nothwendig ist. Ebenso würde man, wenn die Siedecurve der Lösung bekannt ist, feststellen können, unter welchem Druck dieselbe beim Siedepunkte des Lösungsmittels kochen würde. Es würde daher die Aufgabe erwachsen, den Verlauf der Siedecurve des Lösungsmittels oder der Lösung

Fig. I.

für eine geeignete Strecke zu ermitteln. Aber diese Aufgabe wird bedeutend erleichtert, wenn man bedenkt, dass es nur nöthig ist, die zusammengehörigen Drucke und Siedepunkte für zwei geeignete, nahe bei einander liegende Punkte jener Curve festzustellen, da man dann die Curve für die kleine Strecke als geradlinig betrachten kann. Zudem kann einer dieser Punkte dem Druck entsprechen, bei welchem die Siedeerhöhung bestimmt wird.

Da bei unseren seitherigen Untersuchungen diese grundlegenden Messungen als für unsere Zwecke — wie wohl auch im Allgemeinen — practischer für die Siedecurve des Lösungsmittels ausgeführt wurden, so soll auch nur dieser Fall bei den weiter folgenden Erörterungen berücksichtigt werden.

Siedet das Lösungsmittel unter einem Drucke p_0 bei der Temperatur s_0 , ist also S ein Punkt der Siedecurve, und ist S_1 ein ihm naheliegender, entsprechend dem Druck p_2 und der Temperatur s_2 , siedet ferner die Lösung unter dem Druck p_0 bei s_1 , so dass also $s_1 - s_0 = E$ die durch das Einbringen der Substanz in das Lösungsmittel verursachte Siedeerhöhung

ist, so würde offenbar p_1 der Dampfdruck des Lösungsmittels beim Siedepunkte s_1 der Lösung sein, wenn die Siedecurve für das kurze Stück als geradlinig betrachtet wird. Der Werth

Fig. II.

$p_1 - p_0$, dessen Kenntniss für die Berechnung des Molekulargewichts auf Grund des Raoult'schen Gesetzes nöthig ist, folgt aus der Proportion:

$$p_1 - p_0 : E = p_2 - p_0 : s_2 - s_0,$$

also

$$p_1 - p_0 = E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}.$$

Wird das Raoult'sche Gesetz durch die Beziehung ausgedrückt

$$p_1 - p_0 : p_1 = \frac{g}{m} : \frac{G}{M},$$

in welcher G die Menge des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht desselben, g die Menge der gelösten Substanz, m deren Molekulargewicht, so folgt

$$m = \frac{M g p_1}{G (p_1 - p_0)}.$$

Wird der oben für $p_1 - p_0$ gefundene Werth eingeführt, so ergibt sich:

$$m = \frac{M g \left(p_0 + E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0} \right)}{G E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}}.$$

Um die obigen Darlegungen practisch nutzbar zu machen, ist es also nöthig, zwei zusammengehörige Drucke und Siede-

punkte für zwei nahe bei einander gelegene Punkte der Siedecurve des Lösungsmittels und weiter die Siedeerhöhung festzustellen, welche durch Auflösen einer bestimmten Menge Substanz bei dem niedriger gelegenen hervorgerufen wird.

Dieser Weg der Molekulargewichtsbestimmung ist offenbar der gegebene, wenn es sich darum handelt, Bestimmungen nach dem Siedeverfahren unter anderem als dem gewöhnlichen Druck und bei verschiedenen Temperaturen der siedenden Flüssigkeit auszuführen, da die molekulare Siedeerhöhung nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen als hinreichend constant bleibend angenommen werden darf, also wiederholte Neubestimmungen derselben nöthig sein würden.

Aber auch bei Benutzung von Lösungsmitteln, welche so hoch sieden, dass das Quecksilberthermometer nicht mehr anwendbar ist, empfiehlt es sich, jenen Weg einzuschlagen. Die Temperaturbestimmung ist hier nur Mittel, um Druckgrößen festzustellen; es kann daher dafür jedes Maass gewählt werden, der Gradwerth des Thermometers kann ein ganz beliebiger und sein Verhältniss zu dem gebräuchlichen braucht nicht bekannt zu sein. Dies erleichtert sehr erheblich die Construction geeigneter Messapparate für die Temperatur und die Berechnung der Resultate aus den angestellten Beobachtungen.

Im Nachfolgenden soll ein Luftthermometer des Näheren beschrieben werden, wie es sich bei Molekulargewichtsbestimmungen in dargelegter Art bei hohen Temperaturen (siehe die folgenden Abhandlungen von Rügheimer und Rudolphi) bereits bewährt hat, und im Anschluss daran das von uns benutzte Manometer. Beide Messapparate mussten selbstverständlich eine für den Zweck genügende Feinheit der Messung gestatten.

Das Luftthermometer.

Der Umstand, dass das Temperaturmaass ein ganz beliebiges sein kann und sein Verhältniss zu dem gebräuchlichen nicht bekannt zu sein braucht, gestattete die Construction eines

Luftthermometers mit constantem Luftvolumen, d. h. nach dem Princip des Jolly'schen, für die Messung kleiner Temperaturdifferenzen, bei welchem der Druck im Innern nur wenig verschieden von dem herrschenden ist und bei dem die Differenzen der Druckgrößen, welche zum Constanthalten des Luftvolumens bei verschiedenen Temperaturen nöthig waren, mit Hülfe einer specifisch leichten Flüssigkeit gemessen wurden; die Druckdifferenzen können als Maass der Siededifferenzen dienen.

Das Luftthermometer findet sich in Fig. 3, Tafel II mit den dafür construirten Stativen abgebildet. Die zu gebenden Maassverhältnisse der einzelnen Theile haben sich bei gemeinschaftlich mit Herrn Toeche Mittler und später mit Herrn Rudolphi ausgeführten Versuchen herausgebildet und bei den oben erwähnten Untersuchungen bewährt. Die Beschreibung möge nach der Zeichnung von links nach rechts vorgehend erfolgen.

Der erste Theil besteht aus einer zweimal rechtwinklig umgebogenen dickwandigen Capillare (Thermometerrohr), die sich in das Luftgefäß l fortsetzt. Der Theil xv derselben hat eine Länge von 21 cm, der Theil vw eine solche von 12,5 cm. Die Capillare besitzt, wie auch alle übrigen capillaren Theile des Apparates, eine Weite von 0,1—0,2 mm. Vor dem Ansetzen des Gefäßes ist ein für den Hals des Siedegefäßes passender guter Kork k luftdicht überzuschieben. Das Thermometergefäß wurde aus einer Röhre von 1,5 cm Durchmesser im Lichten und in einer Länge von 8,5 cm hergestellt. Da es beim Gebrauche bei den hohen Temperaturen mit der Zeit durch Entglasen unbrauchbar wurde, so musste es hie und da durch ein neues ersetzt werden, und das Gleiche musste geschehen, wenn der Korkstopfen erneuert werden sollte. Es ist daher nicht immer von vollständig gleicher Grösse gewesen. Von einem abgesprengten Gefäß wurde der Inhalt zu 13,36 ccm bestimmt.

Der zweite Theil des Luftthermometers besteht aus einer Capillare, die einerseits bei u mit dem ersten Theile und andererseits bei β mit einem U-Rohre durch Glasschliff in Verbindung gesetzt werden kann. Das Stück yz hat eine Länge von 29 cm. Es besitzt bei z eine capillare Abzweigung, die zu dem Hahne α führt. Die Schliffe sind so hergestellt, dass zwischen den Ausmündungen der Capillaren möglichst wenig Raum bleibt. Die Gefässe der Quecksilbersicherungen sind durch Ueberschieben von Kautschukstopfen über die Röhre und aufgesetzte Glasrohrstücken hergestellt, die für die Entleerung seitliche Ansätze mit Schlauch und Quetschhahn tragen. Der in Rede stehende Theil des Luftthermometers ist an einem vertikale Verschiebung zulassenden Stative befestigt, das ein die Stützen für die Röhre yz tragendes Querstück besitzt. Diese Stützen sind so eingerichtet, dass das Rohr yz nach dem Eindrehen in den Schliff bei β in der so gegebenen Richtung leicht festgehalten werden kann. Zur weiteren Sicherung gegen ein Herausgehobenwerden aus dem Schliff kann es noch durch eine unterhalb des Hahnes überschiebbare Klemme befestigt werden.

Der nächste Theil des Luftthermometers besteht aus einem U-Rohre $\beta\gamma\delta\epsilon$. Dasselbe ist bei β capillar und besitzt unterhalb des capillaren Stückes eine Weite von 7,4 mm. Es besitzt bei ϵ einen Hahntrichter und bei δ einen seitlichen Ansatz. Es ist an einem Holzbrettchen befestigt, das einen Ausschnitt besitzt, um die Stelle, an welcher das capillare Stück mit dem weiteren Theile zusammenstösst, frei zu lassen. Das das Brettchen tragende Stativ lässt eine Verschiebung in vertikaler Richtung zu.

Der nächstfolgende Theil des Luftthermometers besteht aus einer weiteren Glasröhre μ , die sich oben in das in Millimeter getheilte, 6 mm weite Messrohr ω fortsetzt. Das Gefäss μ besitzt zwei Tuben. In den einen ist mit Hülfe eines durchbohrten Korkes ein Rohr eingesetzt, das sich dem Ansatzstück des U-Rohres anschliesst; die Dichtung zwischen beiden ist

durch ein übergezogenes Stück Kautschukschlauch bewirkt. Der andere Tubus ist dazu bestimmt, eventuell ein Thermometer einzuführen. Unten ist das Gefäß μ durch einen Korkstopfen geschlossen, den eine Messingschraube durchsetzt, die sich in einer Stopfbüchse mit Korkdichtung bewegt. Die Kittung zwischen Stopfbüchse und Kork einerseits und Kork und Glas andererseits wurde beim Zusammenstellen mit Hülfe einer dicken Dextrinlösung bewirkt. Die Schraubenspindel hat eine Länge von 10 cm, einen Durchmesser von etwa 1 cm und Millimetergang. Das Gefäß μ wird durch Befestigen an ein schweres Stativ mit Hülfe einer geeigneten Kühlerklemme in seiner Lage erhalten.

Der Abschluss des Luftvolumens wurde durch Quecksilber bewirkt — andere Flüssigkeiten, die für diesen Zweck versucht wurden, haben sich nicht bewährt —, für das Messen der Druckhöhen wurde Amylalkohol verwandt, dessen physikalische Eigenschaften ihn hierfür sehr geeignet machen. Man führt in das sorgfältig gereinigte U-Rohr eine geeignete Menge reines Quecksilber ein, wobei man dafür sorgt, dass Luftbläschen demselben nicht anhaften. Das Einbringen geschieht am besten durch das seitliche Ansatzrohr und nicht durch den Hahn bei ε , um eine Verunreinigung des Quecksilbers durch das Hahnfett zu vermeiden. Nachdem das Gefäß μ in die gewünschte Stellung gebracht ist, wird das U-Rohr mit Hülfe des Ansatzrohres mit jenem Gefäß verbunden und Amylalkohol durch den Hahntrichter eingefüllt, so dass derselbe den freigebliebenen Raum des U-Rohres bis oberhalb des Hahnes, das Verbindungsstück, das Gefäß μ und noch einen kleinen Theil des Messrohres ω füllt, ohne dass Luftblasen bleiben. Sodann wird der Hahn bei ε geschlossen. Der Quecksilbermeniskus hg im linken Schenkel des U-Rohres soll dann an der richtigen Stelle stehen — worauf unten noch des Näheren eingegangen werden wird — und auch der Amylalkoholmeniskus und ebenso die Schraube sollen sich in einer für die vorzunehmenden Messungen geeigneten Lage befinden oder sollen doch durch Bewegen der

Schraube ν dahin gebracht werden können. Fehlt es an kleinen Mengen Quecksilber, so können diese durch den Hahntrichter ϵ eingefüllt werden.

Die Einstellung des Quecksilbermeniskus auf einen bestimmten Punkt geschah mit Hülfe eines feststehenden Horizontalmikroskops, in dessen Ocular ein Faden als Marke eingezogen war, bei 32 facher Vergrösserung. Zur Beleuchtung diente ein hinter dem Apparate fest aufgestellter gewöhnlicher Spiegel. Beim Ablesen der Druckhöhen wurden Zehntelmillimeter abgeschätzt.

Der Theil des **U**-Rohres, in welchem sich der Quecksilbermeniskus beim Gebrauche des Luftthermometers bewegt, hat in seiner Weite mehrfach Abänderungen erfahren. Die Rücksicht auf möglichste Kleinheit des nicht erwärmten Theiles des eingeschlossenen Luftvolumens liess es wünschenswerth erscheinen, denselben so eng als möglich zu wählen. Andererseits standen dem wieder die bekannten Schwierigkeiten entgegen, die die Aenderungen des Meniskus dem exacten Messen von Quecksilberhöhen in engen Röhren bieten. Schliesslich sind wir bei einem Durchmesser von 7,4 mm stehen geblieben, der wie unsere Versuche zeigten, gross genug ist, um diese Aenderungen innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler fallen zu lassen. Zwar gelingt es auch unter bestimmten Umständen und Vorsichtsmassregeln, bei Verwendung engerer Röhren brauchbare Resultate zu erzielen²⁾; doch ist dann nicht der wünschenswerthe Grad der Sicherheit der Bestimmungen geboten. Jene Aenderungen des Meniskus waren bei engeren Röhren namentlich dann bedeutender hervorgetreten, wenn die Einstellung der Quecksilbersäule nach dem Verschieben nach der einen oder der anderen Richtung erfolgt war. Es wurde daher von uns auch nach Annahme der 7,4 mm weiten Röhre stets die Vorsicht eingehalten, den Meniskus schliesslich von derselben Seite aus, durch Heben der Quecksilbersäule auf den Faden des Mikroskops einzustellen.

²⁾ Vergl. Toeche Mittler: Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren, Inaug.-Dissert. Kiel 1903, Seite 46.

Um den Raum zwischen dem Ende des capillaren Theiles des U-Rohrs und dem Meniskus beim Gebrauche des Luftthermometers möglichst klein wählen zu können, war vom Glasbläser in sehr geschickter Weise der weitere Theil an den capillaren so angesetzt worden, dass eine Beobachtung mit dem Mikroskop fast dicht unterhalb der Capillare möglich war, ohne dass das Bild des Meniskus Verzerrungen zeigte.

Noch war der Einfluss auszuschalten, den etwa während der Versuche wechselnder atmosphärischer Druck auf die Druckmessungen ausüben könnte. Das Messrohr ω stand zu dem Behufe durch ein englumiges Glasrohr mit einem 47 Liter fassenden Luftbehälter — einem Schwefelsäureballon — in Verbindung, der an geeigneter Stelle im Arbeitsraum aufgestellt war. Der Ballon war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, in dessen einer Durchbohrung das vom Messrohre herkommende Glasrohr mündete und dessen andere Durchbohrung einen Glashahn trug, so dass jederzeit die Verbindung mit der umgebenden Luft leicht hergestellt und unterbrochen werden konnte. Jenes Glasrohr war an geeigneter Stelle durchschnitten und mit Kautschukschlauchdichtung versehen, so dass auch der Stopfen leicht herausgenommen und wieder eingesetzt werden konnte. Hätte es sich nur um die Aenderungen des atmosphärischen Drucks gehandelt, so brauchte der Luftbehälter nicht allzugross zu sein; indessen musste auch auf den Einfluss sich während des geschlossenen Zustandes ändernder Zimmertemperatur — dieselbe wurde übrigens nach Möglichkeit constant erhalten — auf die Spannkraft der im Ballon eingeschlossenen Luft Rücksicht genommen werden. Um sicher vor Beginn der Versuche Temperatenausgleich mit der Umgebung zu erzielen, wurde jedesmal mit Hülfe der Wasserluftpumpe etwa zwei Stunden lang Zimmerluft durch den Ballon gesaugt. Er war, in Stroh verpackt, in einer weit grösseren Kiste so aufgestellt, dass nur das Ende des Halses aus dem Deckel hervorragte.

Beim Gebrauche wurden die zur Messung dienenden Theile des Luftthermometers gegen die Heizquelle und die heissen Theile des Apparates durch eine Anzahl Asbestschirme geschützt, und ebenso muss für genügenden Schutz des derselben zunächst liegenden Schloffes gesorgt werden.

Auf die Art der Verwendung des Luftthermometers wird in der nachfolgenden Abhandlung zurückgekommen werden. Hier sei nur erwähnt, dass das Luftvolum durch Drehen des Hahnes α bei der Temperatur des Siedepunktes des Lösungsmittels abgeschlossen wurde. Die Unterschiede anderer während desselben Versuchs auftretender Temperaturen von jener wurden durch die Unterschiede der Höhen der Amylalkoholsäulen gemessen, die mit Hülfe der Schraube ν eingestellt werden mussten, um das gleiche Luftvolumen wieder herzustellen. Es werfen sich sofort die Fragen auf: Können diese Differenzen direct als Maass der Temperaturdifferenzen dienen oder ist eine Correctur anzubringen? Und weiter: Wie verhält es sich mit der Empfindlichkeit des Luftthermometers, die doch offenbar von dem Barometerstande und der Temperatur abhängig ist, bei welcher der Hahn α geschlossen wurde, und da ferner, wenn das Siedegefass nicht allzugross gewählt werden sollte, man in der Grösse des Thermometergefässes beschränkt war und andererseits der bei den Versuchen nicht erwärmte Theil des eingeschlossenen Luftvolumens unter ein gewisses Minimum nicht herabgedrückt werden konnte?

Was die Grösse des Luftgefässes l anlangt, so ist oben bereits erwähnt, dass sie während der Dauer der gemeinschaftlich mit Herrn Rudolphi ausgeführten Untersuchungen nicht immer ganz gleich gewesen ist, dass sie in einem Falle zu 13,36 ccm bei 18° gemessen wurde und in anderen Fällen jedenfalls nicht erheblich davon abgewichen ist. Auch den Inhalt jenes nicht erwärmten Theiles haben wir durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und dabei alle in Betracht kommenden Räume berücksichtigt. Ein genauer Werth hierfür ist

natürlich nicht zu erlangen, aber wenn wir 0,3 ccm annehmen, so ist dieser Werth eher etwas zu hoch als zu niedrig.

Wenden wir uns nun zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen. Das Luftvolumen des Thermometers werde unter einem Druck b und bei t^0 abgeschlossen. Der diese Temperatur besitzende Theil desselben habe bei t^0 das Volum v , der andere v' die Temperatur t'^0 , so dass also das Verhältniss beider Volume zu einander den Werth $\frac{v'}{v}$ besitzt. Es sei die Temperaturdifferenz, die gemessen werden soll, gleich Δ^0 , so dass also das Volumen v auf die Temperatur $t + \Delta$ erwärmt worden ist. Der Druck, der zur Einstellung auf das gleiche Volumen dann nöthig ist, betrage $b + a$. Δ und a können positiv oder negativ sein.

Da in beiden Fällen die gleiche Quantität Luft vorliegt, so muss sich, wenn mit Hülfe des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes das Gesamtvolumen auf 0^0 und den gleichen Druck, z. B. 760 mm reducirt wird, auch in beiden Fällen der gleiche Werth ergeben. Ist α der Ausdehnungscoëfficient der Luft, so gelangen wir zur Gleichung:

$$\frac{b}{760} \cdot \frac{v}{1 + \alpha t} + \frac{b}{760} \cdot \frac{v'}{1 + \alpha t'} = \frac{b + a}{760} \cdot \frac{v}{1 + \alpha t + \alpha \Delta} + \frac{b + a}{760} \cdot \frac{v'}{1 + \alpha t'}$$

Daraus ergibt sich:

$$b \frac{v}{1 + \alpha t} + b \frac{v'}{1 + \alpha t'} = b \frac{v}{1 + \alpha t + \alpha \Delta} + a \frac{v}{1 + \alpha t + \alpha \Delta} + b \frac{v'}{1 + \alpha t'} + a \frac{v'}{1 + \alpha t'}$$

Wird der auf beiden Seiten sich vorfindende Werth

$$b \frac{v'}{1 + \alpha t'}$$

weggehoben und werden beide Seiten der Gleichung mit

$$(1 + \alpha t + \alpha \Delta)/v$$

multiplicirt, so geht die Gleichung über in:

$$b \frac{1 + \alpha t + \alpha \Delta}{1 + \alpha t} = b + a + a \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t + \alpha \Delta}{1 + \alpha t}$$

und weiter

$$b + b \frac{\alpha \Delta}{1 + \alpha t} = b + a + a \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} + a \frac{v'}{v} \frac{\alpha \Delta}{1 + \alpha t'}$$

Wird der Werth b auf beiden Seiten weggehoben und das letzte Glied der rechten Seite auf die linke gestellt, so erhält man

$$\mathcal{A} \left[b \frac{\alpha}{1 + \alpha t} - a \frac{v'}{v} \frac{\alpha}{1 + \alpha t'} \right] = a \left[1 + \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right]$$

und

$$\mathcal{A} \left[\frac{\left(\frac{b \alpha}{1 + \alpha t} \right)}{\left(1 + \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right)} - \frac{\left(a \frac{v'}{v} \frac{\alpha}{1 + \alpha t'} \right)}{\left(1 + \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right)} \right] = a.$$

Man ersieht, dass in unserem Falle, in dem es sich um kleine Werthe von $\mathcal{A}$ und dementsprechend auch von a handelt, das zweite Glied in der Klammer jedenfalls vernachlässigt werden und in der That die Temperaturdifferenz $\mathcal{A}$ der Druckänderung a proportional gesetzt werden darf, da das erste Glied nur Grössen enthält, die während einer und derselben Versuchsreihe constant bleiben.

Aus der somit bleibenden Gleichung

$$\mathcal{A} a b \frac{\frac{1}{1 + \alpha t}}{1 + \frac{v'}{v} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}} = a$$

oder bequemer aus der Gleichung

$$\mathcal{A} a b \left[\frac{1}{1 + \alpha t} - \frac{v'}{v} \frac{1}{1 + \alpha t'} \right] = a,$$

die man erhält, wenn man mit dem Nenner des obigen Bruches in den Zähler dividirt und die höhere Potenzen von $\frac{v'}{v}$ tragenden Glieder vernachlässigt, ergibt sich die Empfindlichkeit des Thermometers unter den jeweilig obwaltenden Umständen. Sie möge für die Verhältnisse der nachfolgenden Versuche, bei welchen Wismuthchlorid (Siedep. 447^0) als Lösungsmittel diene, unter gewissen Annahmen berechnet werden.

Es sei gesetzt $t = 447^0$, v (für diese Temperatur) $= 13,5$ und $v' = 0,3$ ccm,³⁾ also $\frac{v'}{v} = \frac{1}{45}$. Ferner werde das specifische Gewicht des Amylalkohols zu $0,8113$, $t' = 18^0$ und

³⁾ Vergl. die oben für v und v' gegebenen Messungen.

b = 760 mm Quecksilber angenommen. Daraus berechnet sich, dass einer Temperaturänderung von 1° eine Amylalkoholsäule von etwa 16,7 mm Höhe entspricht, also 0,1 mm Amylalkohol einer Temperaturänderung von circa $0,006^{\circ}$.

Das Manometer.

Das Manometer ist in Fig. 1, Tafel I (zu äusserst links) in Verticalprojection abgebildet. An einem festen Stativ befindet sich ein mit Quecksilber versehenes U-Rohr *aba* von genügender Weite, dessen beide Schenkel oben Erweiterungen besitzen, um bei unvorsichtigem Gebrauch zu verhindern, dass Quecksilber herausgeschleudert werde. Beide Erweiterungen laufen in Röhren aus, über die Kautschuckschläuche gezogen werden können. Zwischen den beiden Schenkeln ist ein Planspiegel angebracht. Seitlich befindet sich ein vernickelter eiserner Maassstab, an dem die Quecksilberhöhen gemessen werden sollen. An demselben können zwei Schieber auf und ab bewegt und durch Schrauben *d* und *e* eventuell festgeklemmt werden. An dem oberen Schieber befindet sich ein Nonius und ausserdem ein mit Ausschnitt versehenes Blech, zwischen dessen Schenkeln ein Frauenhaar straff aufgespannt ist. Bei der Einstellung wird das Haar mit seinem Spiegelbilde für das Auge zur Deckung und zur gleichzeitigen Tangirung der Quecksilberkuppe gebracht; der so gewonnene dreifache Punkt gewährt hierbei eine grosse Sicherheit. Zur Feineinstellung dient die Mutter *c* einer Mikrometerschraube, die der untere Schieber trägt. Damit nicht getrennte Messungen an beiden Schenkeln des U-Rohrs vorzunehmen sind, wird das Haar so eingestellt, dass bei senkrechter Stellung des Maassstabes und Druckgleichheit beide Quecksilberkuppen zur Tangirung gelangen, das Haar also senkrecht auf dem Maassstabe steht. Um die senkrechte Stellung des Maassstabes beim Gebrauche in genügender Weise zu gewährleisten, ist ein Senkel vorhanden (auf der Zeichnung nicht sichtbar), dessen Aufhängepunkt mit dem Maassstabe fest verbunden und dessen richtige Stellung unten durch eine Kreuzmarke gekennzeichnet ist.

Der Maassstab des für unsere Versuche benutzten Manometers besitzt Millimetertheilung. Die Sicherheit der Einstellung würde wohl eine feinere Theilung zulassen. Es ist ferner darauf berechnet, dass das als Marke dienende Haar mit unbewaffnetem Auge eingestellt werde; eine etwas grössere Entfernung vom Spiegel ist in diesem Falle bequemer. Für die Einstellung mit der Lupe würde das Haar näher an die Röhre gebracht und eventuell auch noch durch Heben des Spiegels die Entfernung zwischen Spiegel und Haar verkleinert werden können.

Beim Gebrauche des Manometers wird die Fussplatte des Stativs an einer passenden Stelle des Experimentirtisches mit ein paar Schraubzwingen festgeklemmt, wobei man eventuell durch Unterlegen von Papier- oder Pappstückchen an der einen oder anderen Stelle dafür sorgt, dass der Maassstab senkrecht zu stehen kommt ⁴⁾.

Zum Constanthalten der manometrischen Druckdifferenz dient zweckmässig die Mariotte'sche Flasche bei einer Füllung mit concentrirter roher Schwefelsäure, wie Herr Toeche-Mittler fand. Wenn man die in die Flüssigkeit eintauchende Glasröhre nicht zu weit wählt und durch eine angeschlossene grössere Flasche für genügenden Druckausgleich sorgt, so stellen sich die Quecksilbersäulen ohne jedes Zucken des Meniskus ein, so dass eine exacte Messung der Höhen möglich ist. Durch die Füllung mit einer specifisch schwereren Flüssigkeit als Wasser kann die Flasche entsprechend kleiner gewählt werden und gleichzeitig sorgt die concentrirte Schwefelsäure für ein Trockenhalten des Apparates.

⁴⁾ Das Manometer liefern die Herren Max Kaehler & Martini in Berlin.