besonders, da das gesammte Volumen, welches bei den Meyer'schen Bestimmungen entwickelt wird, etwa 13—25 ccm beträgt.

Wir wünschen nicht die Tragweite unserer Erfahrungen über die Grenzen, bei denen unsere Experimente angestellt wurden, auszu dehnen, obschon dieselben Fehler, welche wir hier besprochen, bei höherer Temperatur gewiss noch mehr auf die Resultate einwirken müssen. Wir gestehen, dass die Methode von V. Meyer die bequemste und leichteste von allen ist, aber wir sind überzeugt, dass die Entscheidung der wichtigsten Streitfragen der Methode von Dumas als der einzig im Princip und Praktik richtigen vorbehalten sein wird. Wenn man umgekehrt Zahlen, welche einmal durch Dumas' Methode festgestellt sind, nach den Angaben der Meyer'schen Methode abändern wollte, so würde man einfach eine fehlerfreie Methode durch eine weniger richtige ersetzen.

298. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Anwendung der Dumas'schen Methode zur Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem folgenden Verfahren haben wir die ausserordentliche Schärfe der sogenannten thermostatischen Methode von R. Bunsen mit der Einfachheit der Methode von V. Meyer zu vereinigen gesucht. Im Princip ist unser Verfahren identisch mit der Dumas'schen Methode. Ein Gefäß *A* von 115—140 ccm Inhalt wird genau gewogen, nachdem es einmal mit trockener Luft, das andere Mal mit dem trocknen Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden ist.

Das Gefäß *A* wird von einer weiten, aber sehr dünnen Glasröhre (am besten von einer grossen Proberöhre) geblasen, nachdem man daran das Röhrenstück *ab* angelöthet hat. *A* wird mit ausgekochtem Wasser bis

an den Feilstrich m gefüllt und gewogen. Dann wird das Wasser entfernt und durch eine haarfeinausgezogene Röhre, welche bis an den Boden von A reicht, trockne Luft in demselben eingeleitet. Durch Wägen von A erhält man das Gewicht des Wassers und folglich das Volumen des Gefässes bis an die Marke m bei gewöhnlicher Temperatur. Dann wird das Rohr bei m capillar ausgezogen. Man fertigt zugleich eine zweite, vollkommen ähnliche Röhre, welche als Tara dienen soll, und zweckmässig einige Decigramme leichter ist als A . Wir bezeichnen die Tara mit A_1 . A und A_1 , welche nur annähernd gleich gross sein müssen (das Volumen von A_1 braucht man nicht einmal zu kennen), werden jetzt auf die Schalen einer empfindlichen Wage gelegt und das Gleichgewicht genau durch Gewichte hergestellt. Temperatur und Barometerstand werden abgelesen und A_1 an der äussersten Spitze zugeschmolzen. Da das Volumen von A vorher bekannt ist, berechnet man leicht das Gewicht des luftleeren Gefässes. A , welches immer noch trockne Luft enthält, wird dann mit feinen Kupferdrähten in der Mitte eines Meyer'schen Mantelrohres B aufgehängt, indem es ringsum von den Dämpfen irgend einer kochenden Flüssigkeit (z. B. Wasser, Toluol, Nitrobenzol u. s. w.) umgeben wird. Wenige Minuten, nachdem die Dampfsäule über die Marke m gestiegen, hat die Luft in A vollkommen die Temperatur des siedenden Dampfes angenommen. Die Spitze des Capillarrohres an A wird dann mit einer Stichflamme zugeschmolzen und das Gefäss aus dem Dampf genommen, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet und mit aufgelegter Tara gewogen.

Nach dem Wägen wird die Spitze des Capillarrohres mit einem Diamant abgeschnitten und aufbewahrt. In A wird jetzt eine hinreichende Quantität der zu bestimmenden Flüssigkeit aufgesogen und das Gefäss dann wie vorher in dem Dampf der Flüssigkeit in B erhitzt. Die Luft in A und die überschüssige Flüssigkeit wird als ein feiner Regen aus dem Capillarrohr getrieben; sobald in A nun trockner Dampf von der Temperatur der Umgebung vorhanden ist, bildet sich ein ruhiger Faden von Flüssigkeit in dem herausragenden Theil des Capillarrohres, welches das Dampfvolumen in A vollkommen von der äusseren Luft absperrt, wenn man auch das Experiment stundenlang fortsetzen wollte. In Wirklichkeit braucht man aber nur einige Minuten das Erhitzen fortzusetzen, nachdem der Flüssigkeitsfaden sich gebildet hat, was geschieht, sobald die Dampfsäule in dem Mantelrohr B über m gestiegen ist. Jetzt muss die Sperrflüssigkeit entfernt werden. An den Kupferdraht k ist entweder ein durchbohrtes, massives Metallstück l oder ein Cylinder aus zusammengerolltem Platinblech gelöthet. Dieses wird gegläht und über das Capillarrohr geschoben, wobei die Flüssigkeit in dem Rohr verdampft. Diese Operation wird mehrfach wiederholt, bis keine Spur eines Fadens sichtbar ist.

Dann wird die Spitze von A zugeschmolzen. Dabei sind einige Vorsichtsmassregeln nothwendig. Das Erhitzen von B muss sehr ruhig geschehen, so dass der Dampf nicht über die Mündung des Mantelrohrs steigt. Der obere Theil desselben, xy , ist deshalb entweder in einem massiven, eisernen Bügel eingesetzt oder auch ringsum berusst, wodurch die Wärme leichter ausstrahlt und die Condensation des Dampfes erleichtert wird. Der Cylinder darf nicht glühend über das Capillarrohr geschoben werden, weil alsdann der Dampf in B sich leicht entzündet. Beim Zuschmelzen von A deckt man die Oeffnung von B mit einem Schirm von durchbohrtem Eisenblech zu, ebenfalls um den Dampf nicht anzuzünden, und bläst mit der Stichflamme die capillare Spitze rasch zu. Vor dem Wägen wäscht man das Tararohr A_1 ebenso wie A mit Alkohol und trocknet sie mit feiner Leinwand. Die Gefässe müssen vor dem Wägen 20—30 Minuten in der Wage liegen bleiben. Die Mengen von Luft und Dampf, welche bei einer bestimmten Temperatur in A enthalten sind, werden in dieser Weise leicht ermittelt und das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt, ohne andere Versuchsfehler als diejenigen, welche auf die Wägung beruhen und ausserordentlich minimal sind. Mit diesem Verfahren wurde die Dampfdichte des Wasser in siedendem Nitrobenzol bei 214^0 C. zu

$$1) = 0.620 \quad 2) = 0.624$$

gefunden. Aus dem Gewicht der bei dieser Temperatur in A eingeschlossenen Luft lässt sich die Versuchstemperatur leicht berechnen. Will man Controlbestimmungen mit derselben Flüssigkeit ausführen, so braucht man nur die zugeschmolzene Spitze von A abzuschneiden und eine neue Quantität von Flüssigkeit in A einsaugen zu lassen. Die abgebrochenen Spitzen werden immer zugleich mit A gewogen. Nur wenn man mit demselben Rohr die Dampfdichte einer anderen Flüssigkeit bestimmen will, muss man ein neues Rohr ab an A löthen und das Verfahren von vorne wiederholen. Durch vergleichende Versuche überzeugten wir uns, dass dieses Verfahren vollkommen ebenso genau ist als die thermostatische Methode von Bunsen. Die grosse Schwierigkeit das Thermostat mehrere Stunden bei constanter Temperatur zu halten, wird durch die ausgezeichnete Erhitzungsmethode von V. Meyer beseitigt; das Zuschmelzen des Capillarrohres ist dem Zuschliessen mit Gummistopfen, welche von gewissen Dämpfen (z. B. der Essigsäure) angegriffen werden, unbedingt vorzuziehen, und der ganze Versuch ist in wenigen Minuten ausgeführt. Nur deshalb, weil dieses Verfahren, welches im Princip nichts neues enthält, praktisch leichter als irgend eine andere Methode (mit Ausnahme der Meyer'schen) auszuführen ist, und schärfere Resultate als alle übrigen (mit Ausnahme der thermo-

statischen Methode von Bunsen) giebt, haben wir es den Chemikern empfohlen. Die folgenden Dampfdichten sind danach bestimmt.

Ameisensäure:

- a) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{HCOOH} + 0 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
(Schmpkt. = $+ 8.43^\circ \text{ C.}$) Kochpkt. = 100.5° C.
- b) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{HCOOH} + 1.262 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = $101-101.5^\circ \text{ C.}$
- c) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{HCOOH} + 2.028 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = $101.2-101.5^\circ \text{ C.}$
- d) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{HCOOH} + 10.579 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = $105.3-105.4^\circ \text{ C.}$

Erhitzt im Dampf von	Tempe- ratur	a reines Hydrat	Tempe- ratur	b 100 HCOOH + 1.262 pCt. H_2O	Tempe- ratur	c 100 HCOOH + 2.02 pCt. H_2O	Tempe- ratur	d 100 HCOOH + 10.58 pCt. H_2O
Toluol	111.50°	= 2.387	111.1°	= 2.215	111.1°	= 2.193	—	—
	111.78°	= 2.379	—	—	111.0°	= 2.189	—	—
Terpentin . .	160.00°	= 1.824	161.0°	= 1.705	—	—	161.00°	= 1.480
	160.00°	= 1.809	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol .	214.00°	= 1.625	214.0°	= 1.584	—	—	214.00°	= 1.428
	214.00°	= 1.630	—	—	—	—	—	—
	214.00°	= 1.622	—	—	—	—	—	—

Essigsäure.

- α) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{CH}_3 \text{COOH} + 0 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
(Schmpkt. = $+ 16.0^\circ \text{ C.}$) Kochpkt. = 117.1° C.
- β) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{CH}_3 \text{COOH} + 1.130 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = $114.9-115.1^\circ \text{ C.}$
- γ) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{CH}_3 \text{COOH} + 1.945 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = 115.1° C.
- δ) 100 Theile wasserfreies Hydrat $\text{CH}_3 \text{COOH} + 8.414 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Kochpkt. = $108.5-109.0^\circ \text{ C.}$

Erhitzt im Dampf von	Tempe- ratur	α reines Hydrat	Tempe- ratur	β $100 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $+ 1.18 \text{ pCt. H}_2\text{O}$	Tempe- ratur	γ $100 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $+ 1.945 \text{ pCt. H}_2\text{O}$	Tempe- ratur	δ $100 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $+ 8.414 \text{ pCt. H}_2\text{O}$
Terpentin . .	157.5°	= 2.747	161.0°	= 2.527	160.8°	= 2.501	160.5°	= 2.298
	160.9°	= 2.640	160.1°	= 2.570	—	—	—	—
	161.1°	= 2.620	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol .	214.0°	= 2.229	214.0°	= 2.140	—	—	214.0°	= 2.122
	214.0°	= 2.217	214.0°	= 2.157	—	—	—	—

Die Kochpunkte sind sämmtlich bei 749 mm bestimmt. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt der Kochpunkt bei der Ameisensäure und sinkt bei der Essigsäure. Der Wassergehalt bewirkt eine Verminderung der Dampfdichte der Hydrate. Weitere Schlussfolgerungen behalten wir einem künftigen Aufsatze, in dem wir das gesammte physische Verhalten der Hydrate besprechen wollen, vor.

299. V. Wartha: Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers.

(Eingegangen am 5. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der im Wasser gelösten, alkalischen Erden hat schon Mohr ¹⁾ die Titrirung mit Normalsalzsäure, und als Indicator Cochenilletinctur empfohlen. Viel schärfer gelingt es, den Neutralisationspunkt zu treffen, wenn man die Titrirung in einer Silber- oder versilberten Argentanschale kochend heiss vornimmt, und als Indicator Alizarinlösung, Campecheholzextrakt oder den gereinigten Lackmusfarbstoff benutzt. Im Laboratorium wird man sich natürlich immer an die Form der Methode halten, die die unzweifelhaft genauesten Resultate giebt, wenn auch gewisse Manipulationsschwierigkeiten damit verbunden sind. Anders verhält sich die Sache, wenn es sich darum handelt auf Reisen, im Lager u. s. w. möglichst viel Wasserproben in

¹⁾ Lehrbuch der chem. analyt. Titrimethode, 3. Auflage, S. 99.