der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt waren, widerstehen sie doch dem Feuer ohne sich zu contrahiren oder sonst in einer nachtheiligen Weise zu verändern. Ein grosser Vorzug dieser Tiegel besteht darin, dass sie mit dem Eisenoxyde keine schmelzbare Verbindung liefern, wie diess die kiesel säurehaltigen Tiegel thun; daher werden dieselben zu metallurgischen Zwecken besonders empfohlen. Saint-Claire-Deville berichtet auch, dass diese Tiegel täglich in seinem Laboratorium angewendet werden und dass er gar nicht alle Dienste beschreiben könne, welche ihm dieselben leisten.

Methode und Apparat zur Dampfdichtebestimmung von A. Graf Grabowski.*) Die sonst so vorzügliche Methode Gay-Lussac's zur Bestimmung der Dampfdichte gestattet bekanntlich nur die Anwendung einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur. Natanson **) hat versucht, die Gay-Lussac'sche Methode in der Weise zu modificiren, dass sie auch für höhere Temperaturen angewendet werden könne, doch scheint seine Modification in praxi wenig Eingang gefunden zu haben. In neuester Zeit hat nun Grabowski eine Methode und einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung beschrieben, welche das ganze Verfahren vereinfacht und von manchen Fehlerquellen befreit, oder dieselben doch innerhalb enger Grenzen hält.

Als Dampfdichte oder das spec. Gewicht der Dämpfe bezeichnet man das Gewichtsverhältniss derselben zur Luft bei gleichem Volumen. Grabowski ist daher der Ansicht, „dass die Dampfdichten am Einfachsten und Genauesten erhalten werden, wenn man ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes direct unter möglichst gleichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft vergleicht.“

Setzen wir

P = Gewicht eines Volumens Luft V .

P_1 = Gewicht eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volumen V_1 einnimmt, so erhalten wir für das spec. Gewicht

$$s = \frac{P_1 \cdot V}{P \cdot V_1};$$

ist ferner, für den Fall dass sie dabei nicht unter gleichem Drucke stehen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138, p. 174.

**) Ebendasselbst Bd. 98, p. 301.

H = Druck der auf V lastet,

H_1 = Druck der auf V_1 lastet,

so erhalten wir

$$s = \frac{P_1 \cdot V \cdot H}{P \cdot V_1 \cdot H_1}.$$

Diese Werthe können nun bei Anwendung des zu beschreibenden Apparates für niedere und höhere Temperaturen leicht festgestellt werden.

Es ist bekannt, dass man bei Anwendung der Gay-Lussac'schen Methode mit demselben Quantum Substanz eine Reihe von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen machen kann, und dass ferner diese Methode auch bei nicht ganz reinen Substanzen verhältnissmässig genauere Resultate liefert, als die von Dumas vorgeschlagene. Es ist daher die von Grabowski zur Vereinfachung und zur Verallgemeinerung dieser Methode unternommene Arbeit im höchsten Grade dankenswerth.

Lassen wir den Verfasser seine Modificationen mit eigenen Worten beschreiben:

„Ein Blick auf die beigegebene Zeichnung (Taf. IV) lässt die Construction des Apparates leicht erkennen. Die beiden Röhren (Fig. IV Vorderansicht und Fig. V Seitenansicht), deren jede auf der innern Seite eine Volums-, auf der äussern eine Längstheilung nach Millimetern besitzt, werden, von einem Halter getragen, in dem aus Eisenblech gefertigten Ofen (Fig. I) durch Gas, welches aus einem auf einem Stiel verschiebbaren Brenner (Fig. X) strömt, erhitzt. (Er hat die Einrichtung gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, die auf einem halbringförmigen Rohre v aufgesetzt sind. Je zwei der oben etwas umgebogenen Kammine sind zusammengekoppelt. In der Zeichnung sind die letzten zwei abgenommen und in Fig. XI vergrössert dargestellt.) Der Ofen ist also eine Art Luftbad. Fig. III zeigt ihn im Durchschnitt. Der Raum o zwischen den Wänden aa ist mit Asche gefüllt. Die vordere Beobachtungsspalte ist mit einem Glasstreifen verschlossen; in der hinteren kann der Brenner auf und ab bewegt werden, wie Fig. III zeigt.

Die innere Wand b des Ofens, innerhalb deren sich die Röhren befinden, ist, um das Ablesen zu erleichtern, mit Kalk ausgeweist. Der Boden des Ofens (Fig. II) hat einige Ausschnitte c, c, c, c , für den Luftwechsel. Das Ganze ruht auf einem festen eisernen Dreifusse e . Was die Grössenverhältnisse anbetrifft, zeigen Fig. I—V, X u. XI den Ofen, die Röhren und den Brenner in $\frac{1}{5}$ der natürlichen Grösse; der Ofen hat eine Höhe von 50 Cm. bei 18 Cm. für den äussern Durchschnitt und 7 Cm. für den des Luftbades v . Die Röhren f und g

sind ganz gleich weit im Durchmesser von etwa 1,8 Cm. bei einer Länge von 50 Cm. für f und 49 Cm. für g zu nehmen. Fig. VI—IX stellen in natürlicher Grösse im Profil und Grundrisse den seiner Bestimmung entsprechend geformten Eisenblock i , die beiden Spangen l , l , und den diese drei Stücke verbindenden 75 Cm. langen viereckigen Eisenstab k dar.

Die längere für die Luft bestimmte Röhre f wird auf gewöhnliche Weise mit Quecksilber gefüllt und in die Schale s , in die man zuvor etwa 6 Cm. hoch Quecksilber gegossen hat, aufgestellt. Möglichst luftfrei wird nun die kürzere, für die Substanz bestimmte Röhre g , bis auf etwa 1 Cm. mit Quecksilber gefüllt, das die gewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen*) hineingelegt und ein fester, durchbohrter Kork h darauf gesteckt. Derselbe ist, was seine Dimensionen anbetrifft, so genommen, dass durch den herausstehenden Theil desselben die Länge der beiden Röhren, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ausgeglichen wird. Beim Hineindrücken des Korkes wird das Substanzkügelchen in das Quecksilber luftfrei getaucht und steigt beim Aufstellen der Röhre in deren obern Theil. Sie wird nun in die Schale gesetzt und mit Quecksilber abgesperrt.

Jetzt wird der Eisenstab k , an dem man die beiden Doppelspangen ll möglichst hoch geschoben, mit der untern Spitze in ein in der Mitte der Schale s sich befindendes Grübchen eingesetzt, die beiden Röhren auf den Block i in die für sie bestimmten Vertiefungen mm gebracht, die beiden Spangen auf sie geschoben und die eine ziemlich unten, die andere oben mit dem Schraubchen an den Stab befestigt, wodurch die Röhren einen vollständig festen und sichern Stand erhalten. An das obere Spangenschraubchen hängt man ein möglichst kurzes Thermometer, wenn man nicht weit über 300° C. zu erhitzen gedenkt, und ungefähr wissen will, bei welcher Temperatur die Dampfdichtebestimmung gemacht worden.***) Sonst leistet die Luftröhre zugleich den Dienst eines Luftthermometers.

*) Bei der angegebenen Dimension der Röhren sind je nach der Flüchtigkeit der Substanz und je nach der Temperatur, bis zu der man gehen will, 30—100 Mgrm. Substanzgewicht zu nehmen.

**) Verf. überzeugte sich durch Thermometer, dass während des Versuches in gleichen Höhen eine ganz gleiche Temperatur in den Röhren herrscht, während in verschiedenen Höhen merkliche Differenzen wahrnehmbar sind. Solche Differenzen in verschiedenen Höhen können aber auf die Richtigkeit der Methode von keinem Einfluss sein.

Nachdem der Dreifuss *e* so gestellt worden, dass die Schale *s* sammt dem die Röhren tragenden Gestell in dessen Mitte zu stehen kommt, wird der Ofen darüber geschoben, so dass der Eisenstab *k* mit seiner Spitze durch die dazu bestimmte Oeffnung *u* heraustritt und ersterer auf den Dreifuss *e* zu ruhen kommt. Die Schale *s* wird nun sammt den Röhren, wenn es nothwendig ist, mittelst untergelegter Bretchen um so viel höher gestellt, als das obere Knie des Eisenstabes *k* es erlaubt; zugleich werden durch Verschieben der Schale die Röhren in eine vollständig senkrechte Lage gebracht.

Der Gasbrenner, der zuvor in den Ofen so gesteckt worden, dass sein Stiel aus der hintern Spalte hervorragt (Fig. III), wird auf seinen Halter gesetzt und so hoch festgeschraubt, dass seine Flamme etwa 5 Cm. unterhalb der Röhren den Ofen bespült. Um letzteren vor der Abkühlung mehr zu schützen, wird eine durchlöchernte Blechplatte aufgelegt, so wie auch der Schieber *d*, so viel der Stiel des Brenners es erlaubt, heruntergelassen.

Man stellt sich jetzt vor die Beobachtungsspalte und dreht mit der Hand ab und zu den die Röhren tragenden Eisenstab, damit sie gleichmässig erhitzt werden. Um bequem mit der Hand hineinlangen zu können, muss ein Zwischenraum von etwa 6 Cm. zwischen dem Oberrand der Schale und dem Ring des Dreifusses gelassen werden.

Bald sieht man das Glaskügelchen platzen und die Dämpfe der Substanz die Quecksilbersäule herabdrücken. In dem Maasse, als man mit dem Gasbrenner tiefer rückt, wobei jedoch die Flamme stets unter dem Niveau des Quecksilbers das Luftbad *b* bespülen muss, nehmen die Dämpfe ein grösseres Volumen ein. Hat die Substanz bereits vollständig die Dampfform angenommen, so fängt man an die Luft in die für sie bestimmte Röhre *f* hineinzulassen, was ganz leicht mittelst des Fig. XII in der Hälfte der natürlichen Grösse dargestellten kleinen Apparates ausführbar ist.

r ist ein etwa 1,5 Cm. weites und 4 Cm. langes Kautschukrohr, das an beiden Enden mit gut schliessenden Korken versehen ist, in die ihrerseits von der einen Seite ein enges, in eine umgebogene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *p*, von der andern ein ebensolches kürzeres, gerades *q*, auf das ein Kautschukröhrchen *t* genau passt, gesteckt sind.

Fährt man mit der Glasröhre *p* von unten in die Luftröhre und drückt mit der einen Hand das Kautschukrohr *r* zusammen, während man mit der anderen das Kautschukrohr *t* fest zusammenpresst, so wird die in der Röhre *r* enthaltene Luft in die Luftröhre überge-

führt. Hört der Druck auf die beiden Kautschukröhren auf, so tritt äussere Luft in sie hinein, die man wieder in die Lufröhre hineinpresst, was man so lange wiederholt, bis das Luftvolum möglichst gleich dem Dampfolum ist. *) Dieses ist leicht zu erzielen, da man es in seiner Gewalt hat, nicht über ein Zehntel CC. Luft auf einmal hineinzulassen. **)

Man kann nun anfangen, die Volumverhältnisse der Substanzdämpfe und der Luft zu notiren. Da man möglichst gleichzeitig beide Volumina zu bestimmen hat, so muss man beide Röhren so stellen, dass die Volumscalen nebeneinander zu stehen kommen, so wie vor jeder Ablesung die Röhren nebst ihrem Gestell einigemale herumgedreht werden müssen, um die Gleichmässigkeit der Temperatur in beiden zu sichern.

Nach jeder Volumsnotirung wird auch die Quecksilbersäule, unter deren Druck sie stehen, bestimmt, indem an der Millimeterscala die Höhe der Säule über dem Niveau in der Schale abgelesen und vermerkt wird.“

Man macht nun eine Reihe von Volumsnotirungen und zwar bei verschiedenen Temperaturen, indem man mit Hülfe der Gasflamme die Temperatur steigert oder vermindert. Nach dem Auslöschen der Flamme vermerkt man den herrschenden Barometerstand. Mit Ausnahme des Gewichtes der verwendeten Luft, welches man erst berechnet, wenn dieselbe die Temperatur der Umgebung angenommen hat, sind jetzt alle Daten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gegeben.

Der Ofen wird nach beendigtem Versuch, um die Abkühlung zu beschleunigen, abgenommen und die Röhren mit Hülfe von Klemmen in ihrer verticalen Lage erhalten.

Sobald die Luft und das absperrende Quecksilber die Temperatur der Umgebung angenommen haben, notirt man das Volum der Luft, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau in der Schale, und den herrschenden Barometerstand. (Für den Fall, dass sich letzterer verändert haben sollte.)

*) Je genauer diese Bedingung erfüllt wird, um so schärfer fallen die Resultate aus.

**) Will man getrocknete Luft anwenden, so verbindet man die Kautschukröhre *t* mit einem Gasometer, das dieselbe enthält. Zweckmässig würde auch der Hlasiwetz'sche Apparat zum Ueberführen bestimmter Gasvolumina (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 97, p. 241) gebraucht werden können.

Man kann nach dem Erkalten der Substanzröhre sehen, ob das Quecksilber luftfrei gewesen ist und den durch die Luftblase entstehenden Fehler corrigiren, indem man das Volum der Luftblase bei der beobachteten Temperatur von dem Dampfvolum abzieht. Hat man nur wenig Substanz zu dem Versuche genommen, so darf man diese Correction nicht vernachlässigen, da der durch die Luftblase bedingte Fehler unter diesen Verhältnissen von Bedeutung werden kann. Für den Fall, dass die Substanz eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht zu ertragen vermag, könnten die Zersetzungsproducte, falls sie sich beim Sinken der Temperatur nicht wieder vereinigt hätten, nach dem Erkalten gemessen und weiter untersucht werden. Nähme man Röhren von über 760 Millim. Länge, so könnte man, wie Wanklyn jüngst vorgeschlagen*), Dampfdichtebestimmungen bei sehr vermindertem Drucke ausführen.

Nach der Gleichung

$$s = \frac{P_1 \cdot V \cdot H}{P \cdot V_1 \cdot H_1}$$

kann man nun das spec. Gew. berechnen. P_1 , V , V_1 werden direct bestimmt. P (das Gewicht der verwendeten Luft) findet man, indem man die Luft erst die Umgebungstemperatur annehmen lässt, darauf ihre Temperatur und den Druck unter dem sie steht bestimmt, dann das Gewicht eines CC. Luft unter diesen Verhältnissen berechnet; wenn man diese Zahl mit der Anzahl der gemessenen CC. multiplicirt, so erhält man das gesuchte Gewicht P .

Subtrahirt man die Quecksilbersäulen h und h_1 , unter deren Druck die Luft und der untersuchte Dampf bei jeder Notirung gestanden, von dem herrschenden Barometerstande, so findet man die Grösse H und H_1 . Die Höhe der Quecksilbersäulen h und h_1 kann man direct an der Millimetertheilung jeder Röhre ablesen.

Nun wiegt

$$1 \text{ CC. Luft} = \frac{1,293187 (B_0 - H_0)}{760 \cdot (1 + 0,003665 \cdot t^\circ)} \text{ Milligramm.}$$

Folgende Tabelle enthält für die Temperatur zwischen 10—25° C.

$$\text{den Werth } \frac{1,293187}{760 \cdot (1 + 0,003665 \cdot t^\circ)}.$$

Man hat daher den der Temperatur entsprechenden Werth aus der Tabelle nur mit $B_0 - H_0$ zu multipliciren, um das Gewicht eines

*) Chem. Centralbl. 1865, p. 918.

CC. Luft unter dem Druck und der Temperatur, unter denen er gemessen, zu erhalten.

t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.
10	0,001641	14	0,001619	18	0,001596	22	0,001575
11	0,001636	15	0,001613	19	0,001591	23	0,001569
12	0,001630	16	0,001607	20	0,001585	24	0,001564
13	0,001624	17	0,001602	21	0,001580	25	0,001559

Da es auf das Verhältniss $\frac{h}{h_1}$ ankommt, so wäre man genöthigt eine Correctur anzubringen, wenn der Unterschied zwischen den beiden Säulen gross wäre. Diese Correctur bezüglich des Temperaturunterschiedes kann sich jedoch nicht auf die ganzen Säulen, sondern nur auf den Theil $h - h_1$ (wenn $h > h_1$) beziehen; man hat es aber beim Experimentiren vollständig in seiner Gewalt h und h_1 sehr nahe gleichzustellen. Beträgt der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen 10 Millim., so würde sich bei der Berechnung der Dampfdichte, bei Vernachlässigung der Correctur für den Temperaturunterschied beider Säulen, selbst bei höherer Temperatur im Schlussresultate nur ein Fehler von etwa $\frac{1}{1000}$ herausstellen. Eine solche Differenz dürfte man wohl unberücksichtigt lassen.

Daher zieht man einfach die direct abgelesenen Quecksilbersäulen h und h_1 vom corrigirten oder nicht corrigirten herrschenden Barometerstand (B) ab, wobei man erhält

$$B - h = H \text{ und } B - h_1 = H_1 *).$$

Sind die Quecksilbersäulen h und h_1 ganz gleich, so ist auch $H = H_1$ und, wenn die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V = V_1$ daher $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1} = 1$; demnach, da $S = \frac{P_1 \cdot V \cdot H}{P \cdot V_1 \cdot H_1}$ ist, in diesem Falle $S = \frac{P_1}{P}$ und es muss die Dampfdichtebestimmung, wenn die Substanz

*) $\frac{P_1}{P}$ bleibt für alle Notirungen constant und nur $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1}$ wechselt; man verwendet daher zweckmässig die Zeit, während deren die Substanzröhre sich abkühlt, um letzteren Werth für jede Notirung auszurechnen, der dann mit dem Werthe $\frac{P_1}{P}$ multiplicirt wird.

richtig gewogen und die Volumina richtig abgelesen wurden, ganz genau ausfallen. Wenn es auch nicht immer möglich ist, das die Genauigkeit bedingende Verhältniss vollkommen herzustellen, so ist es doch jedenfalls möglich, den Fehler in sehr engen Grenzen zu halten.

Schliesslich zeigt der Verf. noch an folgendem Beispiel, auf welche Weise man am zweckmässigsten die Notirungen aufschreibt und zusammenstellt.

Dampfdichtebestimmung des Xylylalkohols.

Substanzgewicht $P_1 = 36,2$ Mgrm.

Auf 0° corrigirter Barometerstand $B = 710,0$ Millim.

Notirungstabelle.

T°	Lufttröhre			Substanzröhre			$\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1}$	$\times \frac{P_1}{P} =$	S
	V	h	$\frac{H}{B-h}$	V ₁	h ₁	$\frac{H_1}{B-h_1}$			
220	26,0	356	354	25,7	357	353	1,015	4,151	4,213
230	26,3	355	355	26,1	356	354	1,011	4,151	4,197
240	26,7	353	357	26,4	354	356	1,014	4,151	4,209
250	27,2	351	359	26,9	352	358	1,014	4,151	4,209
260	27,6	350	360	27,3	351	359	1,014	4,151	4,209
270	28,0	348	362	27,7	349	361	1,014	4,151	4,209
280	28,5	346	364	28,2	348	362	1,016	4,151	4,217
290	28,8	345	365	28,6	346	364	1,010	4,151	4,193
280	28,4	346	364	28,2	348	362	1,013	4,151	4,205
270	28,0	348	362	27,8	349	361	1,010	4,151	4,193
260	27,7	349	361	27,3	351	359	1,020	4,151	4,234
250	27,2	351	359	26,8	353	357	1,021	4,151	4,238

Erkaltetes Luftvolum 17,1 CC. bei 17° C. und 391,6 Millim.
auf 0° reducirtem Quecksilberstand in der Röhre.

Barometer 710,0 Millim.

Quecksilberstand in der Röhre 391,6 »

Druck 318,4 Millim.

Gewicht eines CC. Luft für diesen Druck und 17° C. = 0,510
Milligramm.

Gewicht der Luft: $P = 17,1 \times 0,510 = 8,271$ Milligramme.

Hieraus $\frac{P_1}{P} = 4,151.$

Gefundenes spec. Gewicht im Mittel von 12 Notirungen 4,211.

Theoretisches spec. Gew. 4,215.

Folgende Resultate wurden mit Hülfe der eben beschriebenen Methode erhalten.

Phenylalkohol: gefunden 3,202; 3,226; 3,237; 3,228; 3,241; 3,239; 3,236; 3,233; 3,231. Im Mittel 3,230. Theoretische Dampfdichte 3,248.

Benzol: gefunden 2,672; 2,675; 2,672; 2,683; 2,690; 2,689; 2,678; 2,675. Im Mittel 2,679. Theoretische Dampfdichte 2,695.

Benzaldehyd: gefunden 3,653; 3,649; 3,654; 3,660; 3,657; 3,659; 3,655; 3,655; 3,658; 3,657. Im Mittel 3,656. Theoretische Dampfdichte 3,662.

Aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge die grosse Genauigkeit, deren die Methode fähig ist. Sie kann natürlich nur für Substanzen angewendet werden, welche vom Quecksilber nicht zersetzt werden.

Grabowski schlägt für solche Körper folgende Modification der Dumas'schen Methode vor. Der mit trockener Luft gefüllte Ballon wird im Oelbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, zugeschmolzen und nach der Erkaltung gewogen. Dieselbe Procedur nimmt man mit dem mit Dampf gefüllten Ballon vor.

Ist der Rauminhalt des Ballons und hieraus sein luftleeres Gewicht (G_0) bekannt und zieht man dieses von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons (G) und von dem des mit Dampf gefüllten (G_1) ab, so erhält man (vorausgesetzt, dass der Barometerstand sich während der Dauer des Versuches nicht geändert hat) das spec. Gew. der untersuchten Substanz aus der Gleichung:

$$S = \frac{G_1 - G_0}{G - G_0}.$$

Löslichkeit einiger Metalloxyde in geschmolzenen ätzenden Alkalien von St. Meunier. *) Einige Metalloxyde haben die Eigenschaft sich in geschmolzenem Aetzkali leicht zu lösen. Derartige Metalloxyde sind Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd. Wenn man in geschmolzenes Aetzkali Quecksilberoxyd einträgt, so löst sich dasselbe leicht und ohne Gasentwicklung auf. Die Lösung ist bei Anwendung von reinem Material farblos, im andern Falle mehr oder we-

*) Compt. rend. 60. 557.