Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.

Von

Dr. R. D. PHOOKAN.

Mit einer Figur im Text.

In dem mir soeben zugegangenen Hefte der *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **1**, 277, findet sich ein Aufsatz von EDMUND THIELE über Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Untersuchungen, welche diesen einigermaßen ähnlich sind, obwohl sie ein ganz anderes Ziel verfolgten, haben mich ebenfalls beschäftigt. Ich erlaube mir, dieselben mitzuteilen. —

In ihren Versuchen über die Dampfdichtebestimmung unterhalb der Siedetemperatur fanden DEMUTH, KRAUSE und V. MEYER,¹ daß ein Körper schneller in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft, als in Luft.

Diese Beobachtungen legten den Wunsch nahe, die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären zu untersuchen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. MEYER habe ich eine Anzahl derartiger Versuche angestellt.

Der dazu dienende Apparat war der bekannte V. MEYERSche Dampfdichtebestimmungs-Apparat.

Da aber die Geschwindigkeit der Gasentwicklung gemessen werden sollte, empfahl es sich nicht, die austretenden Gasblasen von unten in ein Gasmefsrohr treten zu lassen, sondern das Gas wurde von oben in eine Gasbürette eingeleitet, welche mit Wasser gefüllt war.

Damit während der Verdampfung stets Atmosphärendruck herrschte, wurde das Compensationsrohr der Gasbürette in gleichem Mafse gesenkt, als das Sperrwasser hinabgedrückt wurde. So stand das Wasser in beiden Schenkeln der Gasbürette stets in gleicher Höhe. Bei Gasen, welche in Wasser etwas löslich sind, wie Kohlensäure und Stickoxydul, wurde das Sperrwasser zuvor mit diesen Gasen gesättigt.

In dieser Weise wurden Versuche mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickoxydul angestellt. Als ich später zu

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1890), a 311, A. KRAUSE und V. MEYER, *Zeitschr. Phys. Chem.* **6**, 5.

Versuchen mit Jodwasserstoff übergang, welches Gas sich über Sperrflüssigkeiten nicht aufsammeln läßt, mußte eine andere Art der Gasmessung vorgenommen werden. Ich bediente mich desselben Verfahrens, welches VICTOR MEYER vor vielen Jahren bei Dampfdichtebestimmungen, die in Chlorgas ausgeführt wurden, angewandt hat. Das verdrängte Gas tritt in eine Luftkammer, deren Temperatur durch umströmendes Wasser oder Dampf konstant gehalten wird, und die austretende Luft wird wie vorher gemessen. Um die so erlangten Resultate mit den auf anderem Wege gewonnenen vergleichen zu können, habe ich die früher angestellten Versuche auch in diesem Apparate wiederholt, und zwar mit gleichem Ergebnisse.

Da bei meinen Versuchen eine scharfe Regelmäßigkeit nicht erwartet werden konnte, weil die Geschwindigkeit der Verdampfung durch zufällige Umstände, welche die Gasmischung schneller oder langsamer eintreten lassen, mehr oder weniger beeinflusst werden kann, so war es notwendig, sämtliche Versuche unter ganz denselben Bedingungen anzustellen. Es wurden daher stets Birnen von genau gleicher Form und Größe angewendet. Die Substanz war stets die gleiche — in den meisten Fällen Naphtalin, welches in Stäbchen angewendet wurde, die gleiches Gewicht und gleiche Gestalt besaßen. Als Erhitzungsmittel wurde Naphtalin-Dampf gewählt und somit die Substanz bei ihrem eigenen Siedepunkte untersucht.

Was die Ausführung der Versuche anbetrifft, so sei noch bemerkt, daß der Zeitpunkt, in welchem die Substanz aus der Fallvorrichtung hinabstürzte, als Null angesehen und die Zahl der Sekunden bis zum Konstantwerden des Niveaus mit Hilfe eines Metronoms gemessen wurde.

Die Versuche ergaben für die Verdampfung in Wasserstoff 18 Sekunden, in Luft 31 Sekunden, in Kohlensäure und Stickoxydul 36—37 Sekunden. Es deutet dies eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Schwere des die Atmosphäre bildenden Gases unzweideutig an, wenn auch eine einfache zahlenmäßige Beziehung nicht zu erwarten war. Immerhin ist zu konstatieren, daß Kohlensäure und Stickoxydul, welche dasselbe Molekular-Gewicht: 44, besitzen, auch ganz die gleiche Verdampfungszeit veranlassen. Diese Ergebnisse legten den Wunsch nahe, sehr viel schwerere Gase als Atmosphäre anzuwenden. Versuche, die ich mit Jodwasserstoffgas angestellt habe, ergaben wegen der hygroskopischen und zersetzlichen Natur dieser Substanz keine regelmäßigen Resultate.

Da das Naphtalin die Anwendung gewisser schwerer Gase, wie z. B. Chlor, ausschloß, und da Körper, wie Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorbenzol, welche in Chlorgas anwendbar sind, sich unbrauchbar zeigten, so empfahl sich anstatt schwerer Gase die Anwendung schwerer Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

Ich betrat damit ein Gebiet, auf welchem auch Herr THIELE gearbeitet hat, ohne daß ich davon Kenntniss hatte: nämlich die Vergasung von Substanzen nicht in Gasen, sondern in Dämpfen.

Da bei der Anwendung von Dämpfen der ganze Apparat auf gleicher Temperatur gehalten werden mußte, so bot sich mir anstatt Naphtalins der Wasserdampf als bequemer Erhitzungsmittel, und als sehr bequemer Ersatz für Naphtalinstäbchen erwies sich Propylalkohol, dessen Siedepunkt bei 96° , also sehr nahe bei demjenigen des Wassers, liegt. Erhitzte man diesen in Wasserdampf und verwandte man Eimerchen aus Woodschem Metalle von genau gleicher Gestalt und Größe, so arbeitete man unter sehr ähnlichen Bedingungen, wie beim Vergasen von Naphtalin in seinem eigenen Dampf.

Hierzu war die Konstruktion eines Apparates erforderlich, welcher im speziellen Teil dieser Abhandlung beschrieben ist, und welcher erlaubt, bei einer Temperatur von 100° mit der größten Bequemlichkeit Körper, wie Äther, Alkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff und viele andere, als Atmosphäre für die Vornahme der Vergasung zu benutzen.

Zahlreiche Versuche, welche im nachstehenden mitgeteilt sind, führten zu dem Ergebnisse, daß die bei gasförmiger Atmosphäre gefundene Regelmäßigkeit hier nicht mehr stattfindet. Es scheint, daß alle als Atmosphären angewendeten Dämpfe nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung vermag ich im Augenblicke nicht zu geben; wenn es gestattet ist, eine Vermutung zu äußern, so will ich bemerken, daß immerhin ein gewisser Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen insofern besteht, als die Gase sich sehr weit über ihrer Kondensationstemperatur befinden, die Dämpfe aber in der Nähe derselben. Möglicherweise bedingt diese Verschiedenheit den beobachteten Unterschied im Verhalten.

Eine Prüfung dieser Hypothese läßt sich vielleicht dadurch vornehmen, daß die die Atmosphäre bildenden Dämpfe mit Hilfe einer geeigneten Heizvorrichtung sehr weit über ihren Siedepunkt erhitzt werden. Die Ausführung dieses Versuches ist nicht ganz einfach, doch dürfte sie keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten.

Mit Bezug auf die Untersuchungen in Dampfathmosphären möchte ich bemerken, daß durch Versuche mit Brom, als einem, dem Auge deutlich sichtbaren Dampfe, festgestellt worden ist, daß Diffusion der Dämpfe in den oberen Teil des Apparates kaum stattfindet und also die Genauigkeit der Versuche durch diesen immerhin möglich erscheinenden Fehler nicht beeinträchtigt zu werden scheint.

Ich lasse nunmehr die einzelnen Versuche, welche ich angestellt habe, folgen:

Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von
Naphtalin in verschiedenen Atmosphären.

Inhalt der Birne 125 ccm
Länge des Halses 58 cm
Weite „ „ 0.6 cm.

Vor jedem Versuche wurde der Apparat mit trockener Luft gefüllt und dann im Naphtalindampf erhitzt.

Um die Zuverlässigkeit des Apparates bei den Versuchen zu prüfen, wurden zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht.

Es bedeutet:

S = die angewendete Substanz
v = das Volumen des verdrängten Gases in ccm
t° = Temperatur
t'' = Verdampfungsgeschwindigkeit in Sekunden
d = die gefundene Dampfdichte.

Substanz = Naphtalinstäbchen. Atmosphäre = Luft.

Theoretische Dampfdichte 4.4326.

1. S = 0.04958	2. S = 0.0503
v = 9.2	v = 9.5
B = 759	B = 759
t° = 16°	t° = 16°
t'' = 32	t'' = 31
d = 4.489	d = 4.432.
3. S = 0.0493	4. S = 0.0503
v = 9.2	v = 9.35
B = 766.5	B = 766.5
t° = 17	t° = 17°
t'' = 31	t'' = 31
d = 4.469	d = 4.487.

Atmosphäre = Wasserstoff.

5. S = 0.05118	6. S = 0.0493
v = 9.4	v = 9
B = 759	B = 759
t° = 16°	t° = 16.2°
d = 4.557	d = 4.584

7. S = 0.05	8. S = 0.05
v = 9.15	v = 9.1
B = 766	B = 766
t° = 17°	t° = 17°
t" = 18	t" = 18
d = 4.558	d = 4.583

Atmosphäre = Kohlensäure.

9. S = 0.05	10. S = 0.05
v = 9.15	v = 9.5
B = 766	B = 751
t° = 18°	t° = 19°
t" = 36	
d = 4.575	d = 4.52

Da es sich nicht um die Bestimmung der Dampfdichte, sondern um die der Verdampfungsgeschwindigkeit handelte, habe ich bei den folgenden Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet, welche stets dieselbe war, wie die bei den Dampfdichtebestimmungen beobachtete.

Verdampfungsgeschwindigkeiten.

Atmosphäre = Luft.

1. 0.0496 g	verdampften in 31 Sekunden
2. 0.0502 "	" " 32 "
3. 0.0503 "	" " 31 "
4. 0.0505 "	" " 32 "
5. 0.05 "	" " 31 "
6. " "	" " 31 "
7. " "	" " 31 "

Atmosphäre = Wasserstoff.

8. 0.0498 g	verdampften in 18 Sekunden
9. 0.0503 "	" " 18 "
10. 0.0493 "	" " 17 "
11. 0.0495 "	" " 17 "
12. 0.05 "	" " 18 "
13. " "	" " 18 "
14. " "	" " 18 "

Atmosphäre = Kohlensäure.

15. 0.0503 g	verdampften in 36 Sekunden
16. 0.0498 "	" " 36 "
17. 0.0502 "	" " 37 "
18. 0.0503 "	" " 36 "
19. 0.05 "	" " 37 "
20. " "	" " 36 "
21. " "	" " 36 "

Atmosphäre = Stickoxydul.

22.	0.0496 g	verdampften in	36 Sekunden	
23.	" "	" "	37 "	"
24.	0.0502 "	" "	36 "	"
25.	0.0501 "	" "	37 "	"
26.	0.05 "	" "	36 "	"
27.	" "	" "	36 "	"
28.	" "	" "	36 "	"

Kohlensäure und Stickoxydul, welche beide das Molekulargewicht 44 haben, ergeben somit die gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit. In beiden Gasen wurden noch Messungen der Dampfdichte vorgenommen.

Substanz = Naphtalinstäbchen.

Theoretische Dampfdichte = 4.4326.

Atmosphäre = Kohlensäure.

1. S = 0.04995	2. S = 0.049	3. S = 0.05015
v = 9.1	v = 9	v = 10
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17°	t° = 17°	t° = 23°
t" = 37	t" = 36	t" = 36
d = 4.614	d = 4.574	d = 4.413

Atmosphäre = Stickoxydul.

4. S = 0.05	5. S = 0.049	6. S = 0.0496
v = 9.2	v = 8.8	v = 9.7
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17	t° = 13°	t° = 22°
t" = 36	t" = 36—37	t" = 37
d = 4.568	d = 4.588	d = 4.482

Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit
des Naphtalins in einer Jodwasserstoffatmosphäre.

Die Luftkammer, welche bei diesen Versuchen zwischen dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung und dem U-Rohre eingeschaltet werden mußte und welche 140 ccm Volumen und 35 cm Länge hatte, wurde aufrecht aufgestellt und am unteren Ende mit dem Dampfdichtebestimmungs-Apparate verbunden.

Der Apparat, sowie die Luftkammer wurden zunächst mit trockener Luft gefüllt und das Jodwasserstoffgas, welches aus einer unter Null gesättigten Lösung durch Erhitzen entwickelt und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, wurde so lange eingeleitet, bis alle Luft verdrängt war.

Die Dampfdichtebestimmungen in diesem neuen Apparate, zunächst mit Atmosphären aus Luft und Wasserstoff, gaben folgende Resultate.

Substanz = Naphtalinstäbchen. Atmosphäre = Luft.

1. $S = 0.0496$
 $v = 8.9$
 $B = 765$
 $t^0 = 13.5^0$
 $t'' = 31$
 $d = 4.555$

Atmosphäre = Wasserstoff.

2. $S = 0.05015$	3. $S = 3.05$
$v = 8.9$	$v = 9$
$B = 765$	$B = 765$
$t^0 = 16^0$	$t^0 = 16^0$
$t'' = 18$	$t'' = 18$
$d = 4.614$	$d = 4.613$

Verdampfungsgeschwindigkeit. Atmosphäre = Kohlensäure.

0.051 36 Sekunden.
 0.05 36 „

Atmosphäre = Jodwasserstoff.

1. 0.0498 50 Sekunden
 2. 0.502 60 „
 3. 0.05 52 „
 4. 0.05 61 „

Bei den Versuchen mit Jodwasserstoff trat die verdrängte Luft in das U-Rohr so unregelmäßig und gegen Ende des Versuchs so langsam, daß eine genaue Beobachtung der Zeit nicht möglich war. Die Versuche mußten daher aufgegeben werden.

Unter diesen Umständen benutzte ich, wie schon in der Einleitung ausgeführt ist, Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Propylalkohol in verschiedenen Dämpfen.

Der dazu dienende Apparat stellt in modifizierter Form den Apparat dar, welchen VICTOR MEYER früher zur Bestimmung der Dampfdichte in Chlorgas angewendet hat. Es ist ein Apparat zur Doppelverdrängung: Die verdrängten Dämpfe des die Atmosphäre bildenden Körpers verdrängen wieder Luft. Seine Konstruktion wird aus der nebenstehenden Zeichnung klar; die obere Birne dient

hier als Luftkammer, welche durch Wasserdampf auf gleicher Temperatur gehalten wird, wie die Verdampfungsbirne selbst.

Länge des Apparates	81.5 cm
Länge der oberen Birne . . .	35 „
Inhalt	250 ccm
Länge der unteren Birne . .	20.5 cm
Inhalt	145 ccm
Länge des Verbindungsrohres	15.5 cm
Weite	0.6 „

$\frac{1}{10}$ wirklicher Gröfse.

Der Propylalkohol wurde in kleinen Eimerchen von Woodscher Legierung in den Apparat eingetragen. Die Darstellung von Eimerchen von genau gleicher Form und Gröfse und gleichem Gewicht bot anfangs Schwierigkeiten, welche durch die Konstruktion einer allen Bedingungen entsprechenden Messingform beseitigt wurden. Die Beschreibung derselben wäre zu weitläufig; hier sei nur in Bezug auf das Eingießen der Legierung bemerkt, daß dieselbe auf 150—160° erhitzt sein und nach dem Gießen langsam abgekühlt werden muß.

In Wasser geschmolzen, erstarrt die Legierung körnig und veranlaßt kapillare Löcher in den Eimerchen. Jedes Eimerchen mußte daher auf seine Dichtheit genau geprüft werden.

Der Boden der Birne wird mit einer Schicht von Woodscher Legierung bedeckt, in welcher die Eimerchen schwimmen und sehr

rasch und gleichzeitig schmelzen; auf dem nackten Boden schmelzen sie, wegen ihrer cylindrischen Form, zu langsam und zu unregelmäßig.

Vor dem Versuche wurden 5—6 ccm der Flüssigkeit, deren Dampf als Atmosphäre dienen sollte, in die Birne eingetragen und der Apparat erhitzt. Nach vollständiger Vergasung der Flüssigkeit wurden die in der oberen Birne befindlichen Dämpfe mit Hülfe eines Kapillarrohres, das nahezu an die untere Öffnung der Birne reichte, von einer Luftpumpe abgesaugt und durch trockene Luft ersetzt. Aus den Versuchen ergab sich, daß ein langsamer, 5—6 Minuten dauernder Luftstrom am meisten geeignet war, die obere Birne bei möglichst wenig Diffusion der darunter stehenden Dämpfe mit Luft zu füllen. Kurz vor jedem Versuche wurde 0.026 g Propylalkohol in einem Eimerchen gewogen, das letztere provisorisch mit Kork verschlossen und zum Versuche bereit gehalten.

In dem neuen Apparate wurden abermals zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht. t'' bedeutet die Zahl der Sekunden, welche zur Verdampfung nötig war.

Atmosphäre = Dampf von über Natrium getrocknetem Äther.

Substanz = Propylalkohol.

1.	S = 0.0279	Theoretische Dampfdichte.
	v = 10.3	= 2.076
	B = 756	
	$t^0 = 14^0$	
	$t'' = 25$	
	d = 2.192	

Atmosphäre = Alkoholdampf. Substanz = Propylalkohol.

2.	S = 0.0341
	v = 14
	B = 753
	$t^0 = 19^0$
	$t'' = 24$
	d = 2.085.

Atmosphäre = Ätherdampf. Substanz = Benzol.

Theoretische Dampfdichte = 2.70.

S = 0.034
v = 9.8
B = 756
$t^0 = 22$
$t'' = 27$
d = 3.00

Die Dampfdichtebestimmungen zeigen, daß eine Kondensation der Dämpfe, welche die Atmosphäre bilden, nicht stattfindet. Daher habe ich bei den folgenden Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet und das Volumen der verdrängten Luft nicht notiert.

Substanz = Propylalkohol.

Atmosphäre = Ätherdampf. Mol.-Gew. = 74.

1.	S = 0.0267	gab t" = 27	Sekunden
2.	0.026	"	26 "
3.	"	"	26 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "
6.	0.027	"	27 "

Atmosphäre = Alkoholdampf. Mol.-Gew. = 46.

1.	S = 0.0262	gab t" = 25	Sekunden
2.	0.0267	"	26 "
3.	0.026	"	25 "
4.	"	"	22 "
5.	"	"	23 "
6.	"	"	26 "

Atmosphäre = Methylalkoholdampf. Mol.-Gew. = 32.

1.	0.027	gab t" = 23	Sekunden
2.	0.026	"	22 "

Atmosphäre = Chloroformdampf. Mol.-Gew. = 119.

1.	0.0275	gab t" = 26	Sekunden
2.	0.026	"	24 "
3.	"	"	25 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "

Atmosphäre = Perchlormethandampf. Mol.-Gew. = 153.5.

1.	0.027	gab t" = 24	Sekunden
2.	0.026	"	25 "
3.	0.0265	"	24 "
4.	0.026	"	25 "

Atmosphäre = Jodäthylidampf. Mol.-Gew. 156.

1.	0.026	gab t" = 25	Sekunden
2.	"	"	23 "
3.	"	"	24 "
4.	0.0265	"	24 "

Atmosphäre = Luft.

1.	0.026	gab t" = 28	Sekunden
2.	"	"	29 "
3.	"	"	28 "

Atmosphäre = Wasserstoff. Mol.-Gew. = 2.

1.	0.027	gab t" = 18	Sekunden
2.	0.026	"	17 "
3.	0.026	"	17 "

Atmosphäre = Kohlensäure. Mol.-Gew. = 44.

1.	0.026	gab t" = 33	Sekunden
2.	"	"	32 "

Es erscheint nach diesen Versuchen, daß Dämpfe von so großer Verschiedenheit in ihren Molekulargewichten, wie die des Äthers, des Perchloräthans und des Jodäthyls nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen.

Um zu zeigen, daß diese auffallende Erscheinung nicht durch eine rasche Diffusion der Luft der oberen Birne in die untere hervorgerufen wurde, habe ich den Apparat mit Bromdampf gefüllt und dann den Bromdampf der oberen Birne unter gleichen Bedingungen wie bei den früheren Versuchen durch Luft ersetzt. Es war leicht zu sehen, daß der Bromdampf in der unteren Birne gleichmäßig verteilt blieb, ohne in die obere zu steigen, und eine gleichmäßige Farbe zeigte; nur an der untersten Spitze der oberen Birne war ein minimales Aufsteigen von Bromdampf sichtbar.

In Bezug auf die Schlüsse, welche aus meinen Versuchen zu ziehen sind, verweise ich auf die Einleitung. —

Ich kann diese Abhandlung nicht schließen, ohne Herrn Prof. V. MEYER für seinen Rat und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zu sagen.¹

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹ Die vorstehende Untersuchung mußte der Verfasser wegen Erkrankung abbrechen; ich halte dieselbe aber noch nicht für abgeschlossen und beabsichtige, sie fortsetzen zu lassen. Das unerwartete Ergebnis, zu welchem der Verfasser bei Anwendung von Dämpfen als Atmosphären gelangt, bedarf weiterer Prüfung, da es bei seiner Versuchsmethode nicht absolut ausgeschlossen ist, daß Störungen durch etwa eintretende Diffusion zwischen der Dampfatmosphäre in der Birne und der Luft in der oberen Kammer entstehen. Die Versuche sollen daher einerseits in farbigen und daher sichtbaren Atmosphären — Brom- und Joddampf — weitergeführt werden, andererseits in einem Apparate, bei welchem, wie in demjenigen von EDMUND THIELE, die Möglichkeit der angedeuteten Diffusionserscheinungen nicht vorliegt.

Victor Meyer.