

# Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke

(I. Mittheilung)

von

**Otto Bleier und Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1899.)

Das im Folgenden zu beschreibende Verfahren, welches wir der Prüfung der Fachgenossen uns zu unterbreiten erlauben, macht keinen Anspruch auf völlige Originalität der Idee und der Methode; dem Laboratoriumsbedürfnisse entsprungen verfolgt es den Zweck, auf möglichst leichte und bequeme Art, dabei mit der gebotenen Genauigkeit, das Molekelgewicht aller überhaupt nur vergasbarer Körper bei beliebigem Drucke bestimmen zu lassen; und da unser Verfahren — wie wir im Folgenden zu zeigen versuchen werden — diesem Bedürfnisse nachzukommen sich bemüht, hoffen wir, dass dasselbe eine allgemeinere Verbreitung wird finden können, als sie den zahlreichen, älteren Versuchen auf dem Gebiete der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke zu Theil geworden ist, Verfahren, die — um die Worte kompetenter Beurtheiler<sup>1</sup> zu gebrauchen — zwar in der Hand ihrer Erfinder befriedigende Resultate gaben, sich aber keinen allgemeinen Eingang zu verschaffen wussten.

---

<sup>1</sup> V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch; siehe auch H. Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung.

Der Grund, warum keines dieser Verfahren das Hoffmann'sche Verfahren verdrängen konnte, obgleich dessen Unbequemlichkeit der Ausführung, Complicirtheit der Berechnung und begrenzte Anwendbarkeit anerkanntermassen gegen seine Verwendung sprechen, muss wohl darin gelegen sein, dass diese Methoden, wenn auch in vieler Beziehung der Hoffmann'schen überlegen, noch Mängel genug aufweisen, die sich bei der praktischen Ausführung unangenehm fühlbar machen.

In der That haben die zahlreichen Verfahren,<sup>1</sup> welche bezweckten, das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren auch für die Anwendung unter vermindertem Druck umzugestalten, die grosse Schwierigkeit zu überwinden, das diesem Verfahren zu Grunde liegende Princip (nämlich Messung der Volumszunahme bei constantem Drucke) auch unter Verhältnissen aufrecht zu erhalten, die diesem Principe direct widerstreiten. Denn man ist genöthigt, beim Arbeiten unter Luftverdünnung einen nach aussen abgeschlossenen Raum zu schaffen, muss dann die in einem solchen durch das Vergasen der Substanz auftretende Druckerhöhung wieder aufheben und hat endlich noch die Messung des austretenden Gasvolumens, welche Messung selbst nur durch Anwendung eigens hiefür construirter Apparate (Lunge's Gasvolumeter, Bodländer's geistreich erdachtes Baroskop) eine absolute, das heisst von Druck- und Temperaturmessung freie wird.

Es ist leicht einzusehen, dass dies alles Complicationen der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise zur Folge hat, durch welche die ursprüngliche Einfachheit des V. Meyer'schen Verfahrens zum grossen Theile verloren geht.

Alle diese Schwierigkeiten entfallen aber, wenn man zur Ermittlung des Molekelgewichtes nicht die Bestimmung des Dampfvolomens, sondern die des Dampfdruckes heranzieht, da es ja im Wesen dieses Principes, das die Messung der Druckzunahme bei constant bleibendem Volumen verwerthet, liegt, von einem bestimmten Anfangsdrucke in einem

---

<sup>1</sup> J. Meunier, C. r. 98, 1268; La Coste, Berl. Ber., XVIII, 2122; Richards, Chem. News, 59, 39; C. Schall, Berl. Ber., XX, 1827, 2127; Lunge und Neuberg, Berl. Ber., XXIV, 729; J. Traube, Phys.-chem. Methoden; G. Bodländer, Berl. Ber., XXVII, 2267.

abgesperrten Volumen auszugehen, Versuchsbedingungen, deren Einfachheit durch das Arbeiten unter beliebig vermindertem Drucke keinerlei Beeinflussung erfährt.

Die Anwendung dieses Principes wurde unseres Wissens zum erstenmale im Jahre 1887 versucht, und zwar nahezu gleichzeitig durch die Arbeiten von G. Dyson,<sup>1</sup> W. Bott und D. S. Macnair<sup>2</sup> und Carl Schall,<sup>3</sup> denen bald zahlreiche andere<sup>4</sup> nachfolgten.

Alle diese Methoden stimmen dem Wesen nach und in Bezug auf Versuchsanordnung und Arbeitsweise unter einander überein, und, wie wir gleich vorausschicken wollen, auch mit dem von uns vorzuschlagenden Verfahren. Die apparative Anordnung besteht im Wesentlichen aus der Verbindung eines evacuierbaren Verdampfungsraumes mit einem Manometer, das allen gemeinsame Moment der Bestimmung ist die Messung einer Druckveränderung. Neben einigen kleinen Mängeln der praktischen Ausführung liegt der Hauptfehler dieser verschiedenen Verfahren — mit Ausnahme der letzten von Schall erdachten Modification — in der Nothwendigkeit der Bestimmung aller für die Dampfdichte erforderlichen Grössen (Volum, Druck und Temperatur), nach deren Ermittlung — die übrigen von umständlichen Correctionen nicht frei ist — erst in gewöhnlicher Weise die Berechnung des Molekelgewichtes erfolgt. Nur dieser, besonders gegen die V. Meyer'sche Methode so fühlbar hervortretende Mangel dürfte diesen sonst einwandfreien Verfahren (z. B. dem Eykmann'schen) die allgemeine Anerkennung verwehrt haben.

Schall umgeht nun in richtiger Erkenntniss dieses gegen die Bequemlichkeit der früheren Methoden sprechenden Mangels die zahlreichen Bestimmungen und Correctionen, die für die Berechnung des Molekelgewichtes nöthig waren, indem er in seinem letzten Verfahren das Princip der Vergleichung

<sup>1</sup> Chem. News, 55, 87.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XX, 916.

<sup>3</sup> Berl. Ber., XX, 1435, 1759; XXI, 100.

<sup>4</sup> C. Schall, Berl. Ber., XXI, 100; XXII, 140; XXIII, 919, 1701; J. pr. Ch., B. 45, 134 ff., B. 50, 88 f.; Eykmann, Berl. Ber., XXII, 2754; Richards, Chem. News, 59, 87; O. Bleier, Neue gasometr. Methoden S. 293.

einführt. Im Rahmen einer Bestimmung vergleicht er die durch das Vergasen der Substanz erzeugte Druckerhöhung mit jener, die analog — also bei gleicher Temperatur und im selben Volumen — von einer Kohlensäuremenge bestimmten Gewichtes hervorgebracht wird. Es ist klar, dass man nun weder Volum, noch Temperatur des Verdampfungsraumes zu kennen braucht, sondern dass man aus den beiden Gewichten, den beiden Druckerhöhungen und der Dichte der Kohlensäure die Dampfdichte der Substanz ableiten kann.

Hat nun Schall auf diese Weise die Berechnung der Dampfdichte sehr erleichtert und die Bestimmung von umständlichen Correctionen frei gemacht, so hat er doch anderseits damit sowohl den Apparat selbst, als auch das Verfahren complicirt; denn der Apparat erfordert jetzt neben Birne, Manometer und Verbindungsrohr noch einen weiteren Bestandtheil, nämlich den Raum, in dem die Kohlensäure durch Austreiben aus einer gewogenen Menge Soda erzeugt wird. Gleichzeitig wird auch die Mühe und die Fehlerquelle jeder Bestimmung verdoppelt durch die Wägung des Salzes und durch die Ablesung der durch die Kohlensäure erzeugten Druckvermehrung.

Es ist nicht einzusehen, warum Schall nicht das in seinem Verfahren angedeutete Princip vollständig verwerthet und bis in seine letzten Consequenzen verfolgt hat.

Nichts Anderes ist es, wozu wir in dem Bestreben gelangt sind, ein Verfahren zu finden, das von den angedeuteten Mängeln frei ist, also bei unbegrenzter Anwendbarkeit doch allen Anforderungen entspricht, die an eine häufiger auszuführende Operation billig gestellt werden können.

Ausgehend vom praktischen Gesichtspunkte haben wir anfänglich kein Gewicht auf ganz besondere Genauigkeit des Verfahrens gelegt; es zeigte sich aber, dass dasselbe in Bezug auf die Genauigkeit — unter normalen Umständen — dem A. W. Hofmann'schen zumindest gleichkommt — wie die in den angeschlossenen Tabellen zusammengestellten 70 Belegbestimmungen beweisen —, während es in Bezug auf die Bequemlichkeit der Ausführung dem V. Meyer'schen, wie wir glauben, nicht nachsteht, es aber in Bezug auf die Einfachheit der Berechnung weit übertrifft.

### Grundlage des Verfahrens.

Dem schon oben berührten Princip, auf welchem unser Verfahren beruht, kann man kurz folgende Fassung geben: Äquimoleculare Mengen verschiedener Substanzen bringen unter den gleichen Bedingungen — d. h. in dem gleichen Raume bei der gleichen Temperatur — vergast die gleiche Druckveränderung hervor.

Dieser Satz ist ein anderer Ausdruck für das bekannte Gesetz: »Das Molekelgewicht jeglicher Substanz in Gasform übt im gleichen Volum bei derselben Temperatur den gleichen Druck aus«, eines Satzes, der seinerseits ja eine Folgerung der Avogadro'schen Regel ist. Für »Druck« kann man auch setzen: »Druckänderung«, denn der von einem Gase ausgeübte Druck ist ja nach dem Dalton'schen Gesetze der Partialdrucke unabhängig von einem anderen in dem Raume schon herrschenden, irgendwie hervorgebrachten Drucke. Es ist ferner nicht nothwendig, dass die vom Gesetze postulierte »gleiche Temperatur desselben Volumens« thatsächlich eine einzige gleichmässige Temperatur ist, das Gesetz behält vielmehr — wie sich elementär nachweisen lässt — auch seine Gültigkeit, wenn das Volum ein System mehrerer unter einander verschieden erwärmter Räume vorstellt, von denen jeder einzelne jeweils auf die gleiche Temperatur gebracht wird. In dem ganzen Volumen herrscht dann eine ideelle »Mitteltemperatur«, die jeweils die gleiche sein wird.

### Verwerthung des Principes.

Die oben unserem Princip gegebene Fassung gleicht der dem van 't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes gegebenen Form, welche die Grundlage der Raoult-Beckmann'schen Bestimmungen bildet; und wir verwenden es nun in der ganz analogen Weise für unsere Molekelgewichtsbestimmung.

Die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekelgewicht jeglicher Substanz in dem Apparate bei bestimmter Temperatur vergast, hervorbringt, nennen wir die »Constante« des Apparates für diese Temperatur.

Ist diese ein für allemal bestimmt, so ergibt sich aus der Proportion:

$$q : p = m : c$$

das gesuchte Molekelgewicht  $m$  irgend einer Substanz

$$m = \frac{q}{p} c,$$

wenn  $q$  das eingebrachte Gewicht der Substanz,

$p$  die durch das Vergasen derselben erfolgte Druckerhöhung und

$c$  die »Constante« des Apparates für die Versuchstemperatur bedeutet.

Aus der Definition der Constante ergibt sich die Voraussetzung, auf der die Richtigkeit dieser Gleichung beruht, nämlich die, dass die »Constante« und die jeweilige Druckerhöhung sich wirklich immer auf dieselben Verhältnisse beziehen, das heisst dass die Molekelgewichtsbestimmungen thatsächlich stets in demselben Volumen und bei derselben Temperatur erfolgen. Zu ermöglichen, dass diese Voraussetzung jederzeit erfüllt werde, war die Aufgabe, die bei Anordnung des Apparates zu lösen war.

Zunächst ist ersichtlich, dass dieselbe — oder eine gleich dimensionirte — Birne mit dem Kopfstück, Verbindungsrohr und Manometer stets dasselbe Volumen darstellt, wenn die Anordnung getroffen ist, dass das das Volumen abschliessende Quecksilber im Manometer stets auf gleicher Höhe steht, vor und nach dem — eine Druckänderung bewirkenden — Versuche und gleichgiltig, unter welchem Anfangsdruck die Bestimmung ausgeführt wird.

Anderseits ist klar, dass der erwärmte Theil des Apparates, wenn die Birne nach V. Meyer mit einer Heizflüssigkeit so angeheizt wird, dass der Dampf derselben bis nahe ans Ende des Mantelrohres hinansteigt, bei Benützung derselben Heizflüssigkeit stets die gleiche Temperatur haben wird.

Die ausserhalb des Heizmantels befindlichen Theile des Apparates werden allerdings, je nach der verschiedenen Zimmertemperatur nicht ganz die gleiche Temperatur besitzen. Wählt

man aber die Dimensionen des Apparates so, dass die nicht constant erhitzten Theile desselben im Verhältniss zu dem erhitzten im Volum stark zurücktreten, so kommen die durch diese von Fall zu Fall mögliche Ungleichheit der Temperatur etwa entstehenden, ohnehin sehr geringen Fehler gar nicht mehr in Betracht.

### Beschreibung des Apparates.

Die beiden Haupttheile des von uns verwendeten Apparates (Fig. 1) sind die in einem V. Meyer'schen Heizmantel von 50—60 *mm* innerem Durchmesser befindliche starkwandige Birne *A* und das Differentialmanometer *B*, welche durch das Verbindungsrohr *c* unter einander verbunden sind. Der untere Theil der Birne besitzt einen äusseren Durchmesser von 35—38 *mm* und eine Länge von 28—30 *cm*, der Stiel eine innere Weite von 5—6 *mm* und eine Länge von 32 *cm*. An den letzteren ist durch eine Kautschukverbindung das mit der Biltz'schen Fallvorrichtung versehene Kopfstück angesetzt, dessen horizontales Ableitungsrohr capillar ist. Das an das Ableitungsrohr mittelst eines Kautschukschlauchstückes ange-setzte Dreiwegrohr *c*, welches einerseits zu dem Manometer *B*, anderseits zur Saugpumpe führt, ist ebenfalls eine dickwandige Capillare. Die Verbindung mit der Pumpe kann durch den Hahn *h* unterbrochen werden. Das in der Muffe eines Stativs vertical aufgehängte Differentialmanometer *B* (Höhe 90 *cm*) ist derartig eingerichtet, dass die Quecksilberkuppe im rechten Schenkel desselben bei allen Ablesungen auf den gleichen Punkt, nämlich auf die Marke *a*, eingestellt werden kann, während die Ablesung an dem mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehenen linken Schenkel vorgenommen wird. Auf diese Weise ist es ermöglicht, dass die Bestimmung thatsächlich bei constantem Volumen vorgenommen wird (was ja die Grundlage der Methode bildet), indem das für die Druckmessung in Betracht kommende System immer einerseits durch den Hahn *h*, anderseits durch die Quecksilberkuppe bei *a* abgegrenzt ist. Die Einstellung des Quecksilbermeniscus wird bewirkt durch Heben oder Senken des Quecksilberreservoirs *R* bei geöffnetem Quetschhahne *q*, die feinere Einstellung

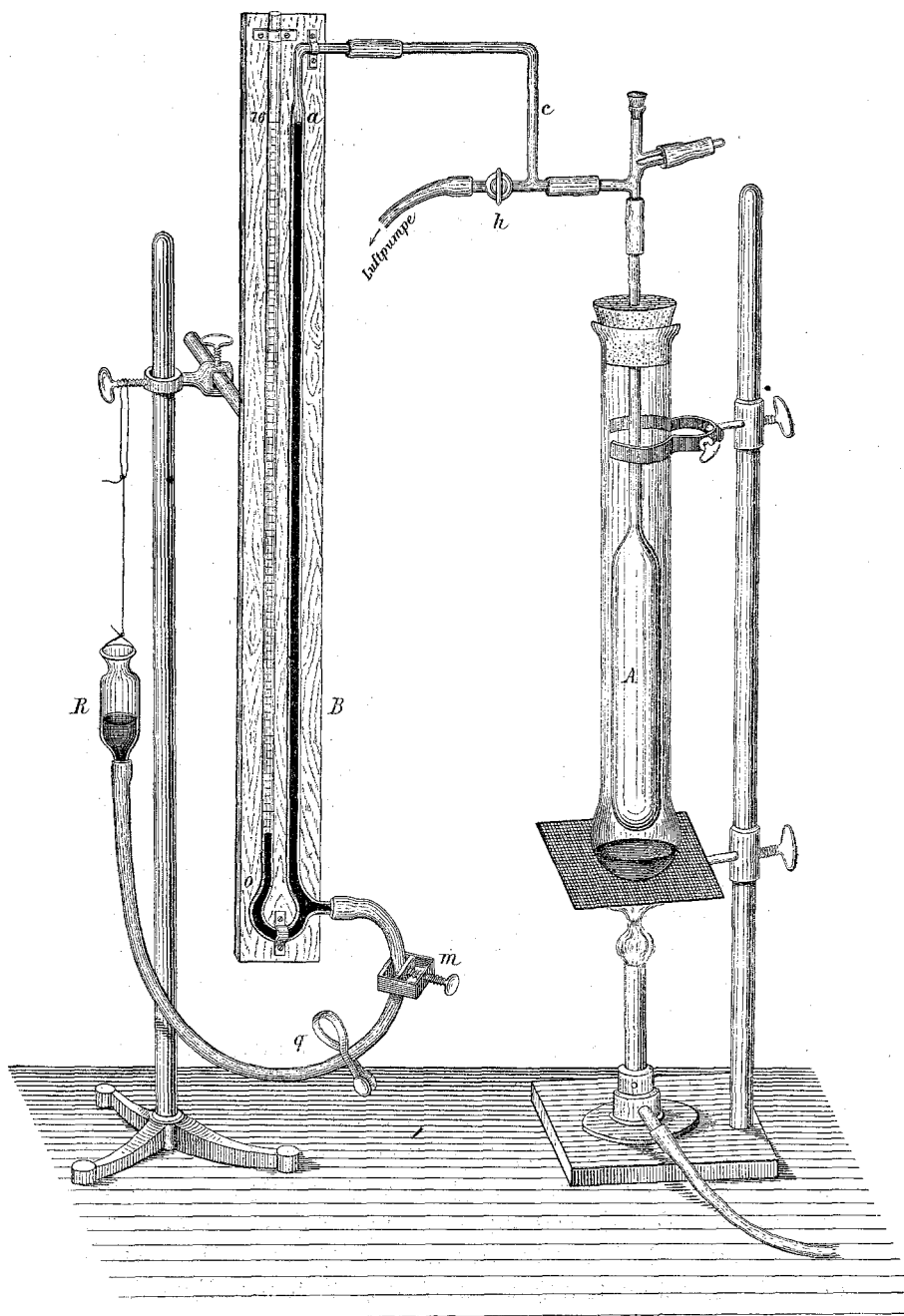


Fig. 1.



durch Drehen der Klemmschraube  $m$ , nachdem der Quetschhahn  $q$  geschlossen worden ist. Unmittelbar oberhalb der Marke  $a$  verengt sich der rechte Schenkel des Manometers (innere Weite 5 mm) zu einer Capillare, so dass das ganze Rohrsystem zwischen dem Kopf der Birne und dem Manometer nicht mehr als 2 cm<sup>3</sup> beträgt, entsprechend der oben begründeten Forderung, dass das Volum des nicht erhitzten Theiles des Apparates gegenüber dem erhitzten möglichst zurücktrete,

Dieses ganze System — Kopfstück bis Manometer — bleibt, einmal zusammengesetzt, in ständiger Verbindung und braucht nie wieder auseinandergenommen zu werden. Nur die Kautschukverbindung zwischen Kopfstück und Stiel der Birne wird zum Zwecke der Reinigung der letzteren nach jeder Bestimmung gelöst. Aus diesem Grunde verwenden wir an der letztgenannten Stelle einen dickwandigen grauen Vacuumschlauch von so weitem Lumen, dass er sich ziemlich leicht über den Stiel der Birne schieben lässt, besonders wenn der letztere etwas eingefettet ist, während wir für die übrigen Dichtungsstellen, wie auch für den Schlauch der Biltz'schen Fallvorrichtung rothen, streng passenden Vacuumschlauch benützen. Sämmtliche Kautschukverbindungen schliessen, wenn Glas an Glas stösst, genügend dicht, besonders wenn die Schläuche vorher ein- für allemal eingefettet wurden. Die jedesmal zu lösende Verbindung zwischen Stiel und Kopfstück muss naturgemäss jedesmal mit etwas Fett verschmiert werden, um dann verlässlich zu schliessen.

Die Ansprüche, die an die Dichte des Apparates zu stellen sind, können daher mühelos erfüllt werden. Er soll, stark ausgepumpt, in einer halben Stunde nicht mehr wie 3—4 mm Druck Zunahme zeigen (eine Dampfdichtebestimmung dauert 3—4 Minuten). Selbstverständlich ist es leicht, den Apparat viel dichter zu machen, umsomehr, als die Kautschukverbindungen, je längere Zeit der Apparat zusammengesetzt ist, umso vollkommener schliessen. Der von uns verwendete Apparat nahm in der Folge, auf 15 mm evacuirt, innerhalb 24 Stunden kaum 4 mm zu. Manometer, Verbindungsrohr und Kopfstück könnten, da sie, wie erwähnt, nie von einander getrennt werden

müssen, selbstverständlich auch aus einem Stück sein; wir haben aber, da sich die Kautschukverbindungen so bewährten, uns nicht veranlasst gesehen, von denselben abzugehen, umso mehr als sie dem Apparate eine grosse Beweglichkeit verleihen und die Möglichkeit eines Bruches, die bei einem ausgedehnteren starren System eher vorhanden ist, fast völlig ausschliessen.

Der Heizraum des von uns benützten Apparates, welcher bis zur Mitte des Stieles der Birne reicht, fasst  $275\text{ cm}^3$ , der übrige der Druckmessung unterworfenen Raum, welcher durch den Hahn *h*, durch die Quecksilberkuppe bei *a* und den Kautschukpropfen des Kopfstückes abgegrenzt ist, misst ungefähr  $12\text{ cm}^3$ .

Zum Einbringen der Substanz in den Verdampfungsraum bedienen wir uns für Körper, die bei dem zu verwendenden Drucke unter  $100^\circ$  siedend, in Fig. 2, *a* abgebildeten Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, für höher siedende der in Fig. 2, *b* abgebildeten kurzen, offenen Substanzgefässchen.

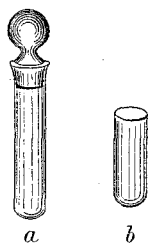


Fig. 2.

Die bei Anwendung der geschlossenen Fläschchen auftretende Schwierigkeit, dieselben innerhalb des Warteraumes noch geschlossen zu halten, während sie in den Verdampfungsraum offen gelangen sollen, haben wir dadurch überwunden, dass wir den Glasstöpsel mit einem runden Kopf versehen, welcher um eine Spur dicker ist als der Leib des Fläschchens. Durch vorsichtiges Zurückziehen des Glasstabes der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzuhalten, während das Fläschchen geöffnet in den Verdampfungsraum hinabfällt, worauf man dann den abgehobenen Stöpsel nachfallen lassen kann. Dieses einfache Verfahren versagte bei unseren so zahlreichen Versuchen nicht ein einzigesmal.

Die offenen Substanzgläser sollen ziemlich kurz und so weit sein, dass sie den Stiel der Birne gerade noch bequem passieren können.

### Ausführung der Bestimmung.

Nachdem man die gewogene Substanz in den Warteraum gebracht, diesen durch den Kautschukpropfen geschlossen und die Birne bis zur gewünschten Höhe — fast bis zum Stopfen des Mantels — angeheizt hat, setzt man dieselbe mit der Pumpe in Verbindung und evacuirt auf beliebigen Druck. Wenn derselbe erreicht ist, wird der Verbindungshahn *h* geschlossen. Hierauf stellt man das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers in der beschriebenen Weise auf die Marke *a* ein und liest den Stand desselben im linken Schenkel ab.

Derselbe erhält sich natürlich vollkommen unverändert, wenn der Apparat dicht und die Temperatur constant ist, weswegen man, zur Vergewisserung, die Quecksilberhöhe nur einige Zeit zu beobachten braucht. Nun lässt man die Substanz in den Heizraum hinabfallen. Sie verdampft sofort — wenn nöthig, beschleunigt man durch eine äussere Erschütterung das Ausfliessen derselben aus dem Röhrchen — und sofort ändert sich der Quecksilberstand im Manometer. Man beobachtet die durch das Verdampfen erzeugte Druckzunahme, indem man das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers wieder auf die Marke *a* einstellt und den Stand im linken Schenkel abliest. Derselbe hat innerhalb einer Minute circa seine fixe Höhe erreicht, und es kann die eingetretene Constanz wieder durch einige Zeit beobachtet werden. Hiemit ist die Bestimmung beendet.

Die Differenz der Ablesungen vor und nach der Verdampfung ergibt die Druckerhöhung *p*.

Es ist dann das Molekelgewicht, wie oben abgeleitet,

$$m = \frac{q}{p} c,$$

worin *q*, wie erwähnt, das eingebrachte Substanzgewicht und *c* die »Constante für die Versuchstemperatur« ist.

### Die Constanten.

In den bisherigen Ausführungen ist die »Constante des Apparates für die Versuchstemperatur« als bereits ermittelt gedacht gewesen und gezeigt worden, wie in Kenntniss derselben sich die Molekelgewichtsbestimmung gestaltet. Im Folgenden soll nun die Rede davon sein, wie man zur Kenntniss der Constanten gelangt.

Es liegt im Wesen der von uns eingeführten und ihrer numerischen Grösse nach ermittelten Constanten, dass sie nicht a priori jene uneingeschränkte allgemeine Gültigkeit besitzen können, wie die Constanten der Beckmann'schen Bestimmungen. Es soll aber gezeigt werden, wie auch unsere Constanten zu einer ähnlichen Bedeutung und ziemlich umfassenden Geltung gelangen können.

Zunächst sei an die begriffliche Definition der »Constante« erinnert. Sie ist die Druckerhöhung, die der Dampf eines Milligramm-Molekelgewichtes jeglicher Substanz in dem Apparate bei einer gewissen Temperatur hervorbringt. Die Constante (als Druck) ist daher abhängig von Volumen und Temperatur, sie ist bei demselben Apparate, der ja nach unserer Anordnung stets das gleiche Volum vorstellt, nur eine Function der Temperatur, d. h. sie ist nur von dem Siedepunkte der Heizflüssigkeit abhängig, weil der Einfluss der geringen Verschiedenheit der Aussentemperaturen für die nicht erhitzten Theile des Apparates nicht in Betracht kommt, da wir ja zu dem Ende das Volum der letzteren gegen das des erhitzten Theiles so stark zurücktreten liessen.

Der Apparat hat also, wie wir uns kurz ausdrücken, eine »Wasser-Constante«, eine »Anilin-Constante«, eine »Amylbenzoat-Constante« etc., worunter wir die Constanten bei den »ideellen Mitteltemperaturen« verstehen, die in dem Apparate herrschend gedacht werden können, wenn die Birne mit Wasser-, Anilin-, Amylbenzoat- etc. Dampf geheizt wird, Temperaturen, die jeweils natürlich gleich sind.<sup>1</sup> Diese verschiedenen

<sup>1</sup> Die geringen, durch die Luftdruckverschiedenheit bedingten Schwankungen der Temperatur des Heizdampfes beeinflussen, wie leicht ersichtlich ist und später noch deutlicher hervorgehen wird, kaum den Werth der Constante.

Constanten stehen natürlich unter einander in sehr einfacher Beziehung, sie sind Drucke, die nach  $(1+\alpha t)$  mit der Temperatur wachsen.

Da, wie erwähnt, die Constanten von Volumen und Temperatur — aber nur von diesen — abhängig sind, so ist anderseits klar, dass die Constanten für dieselbe Temperatur, also z. B. die »Wasserconstante«, die »Anilinconstante« der Apparate von gleichem Volumen gleich sein müssen, d. h. die von uns ermittelten Constanten haben Geltung für alle Apparate, die mit dem unseren gleich dimensionirt sind. Wir haben diese übrigens selbstverständliche Folgerung auch empirisch zu erhärten nicht unterlassen, indem wir im Laufe unserer Molekelgewichtsbestimmungen die ursprüngliche Birne durch eine Anzahl anderer, gleich grosser ersetzten, ohne dass hiedurch die Genauigkeit unserer Resultate eine Beeinträchtigung erlitt. Die für unseren Apparat gewählten Dimensionen, nach welchen, wie angeführt, der Heizraum  $275\text{ cm}^3$ , der Aussenraum  $12\text{ cm}^3$  fasst, haben sich für alle — und zwar die verschiedenartigsten — von uns ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen vorzüglich bewährt; es hat sich keine Nothwendigkeit ergeben, von ihnen in irgend einem Sinne abzugehen. Es ist somit aller Grund vorhanden, die von uns gewählten Grössen beizubehalten.

Für alle Apparate von denselben Dimensionen wie der von uns beschriebene sind also die Constanten von uns bereits ermittelt und können direct für die Molekelgewichtsbestimmung herangezogen werden, wobei noch betont werden muss, dass Differenzen von  $3\text{ cm}^3$  im Volumen, Fehler, die einem geübten Glasbläser nicht unterlaufen, erst die Resultate der Molekelgewichtsbestimmungen um ein Procent alteriren würden.<sup>1</sup>

Aber auch für Apparate, denen aus irgend welchem Grunde andere Dimensionen gegeben wurden als dem unseren, gestaltet sich in Kenntniss der unseren, die Bestimmung der

<sup>1</sup> Der Glasbläser P. Haack, Wien, IX., Mariannengasse, dem wir die Anfertigung unseres Apparates übertragen haben, liefert denselben unter Garantie des Volumens. Preis des completeen Apparates mit Reservebirne, Substanzfläschchen etc. 13 fl.

zugehörigen Constanten sehr einfach. Wir werden die Vorschriften hiefür unten folgen lassen.

Zunächst aber geben wir eine Beschreibung derjenigen Methoden, die wir zur möglichst genauen Bestimmung der Constanten unseres Apparates benützt haben und die auf Grund dieser Methoden ermittelten numerischen Werthe derselben.

### Die Bestimmung der Constanten unseres Apparates

konnte auf verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Kann die Constante theoretisch aus dem Volum des Apparates und der Versuchstemperatur berechnet werden.
2. Kann sie empirisch durch eine Anzahl von Versuchen ermittelt werden.
3. Kann die empirische Ermittlung mit der theoretischen Berechnung in mannigfacher Weise combinirt werden.

Wir haben zur Bestimmung unserer Constanten alle diese Wege eingeschlagen, und die schöne Übereinstimmung der gefundenen Zahlen — die in der Tabelle zum Ausdruck kommt — spricht sowohl für die principielle Richtigkeit der Grundlage unserer Methode, als für die Genauigkeit des experimentellen Verfahrens.

#### 1. Theoretische Bestimmung der Constante.

Die Art derselben ergibt sich aus der begrifflichen Definition der Constante. Diese bedeutet ja die Druckerhöhung, i. e. den Druck, den ein Milligramm-Molekelgewicht irgend welcher Substanz in Dampfform in dem Apparate bei einer bestimmten Temperatur ausübt.

Der Druck, den das Grammmolekel irgend welchen Gases im Liter bei 0° C. ausübt, ist bekanntlich gleich 22·36\* Atmosphären. Denselben Druck übt das Milligrammmolekel im Cubikcentimeter aus, also  $22 \cdot 36 \times 760 \text{ mm}$  Quecksilberdruck. Bei der Temperatur  $t^\circ$  C. (Siedepunkt der Heiz-

---

\* Diese Zahl ist in der zweiten Decimalstelle nicht mit genügender Sicherheit bekannt, siehe z. B. Nernst: Theoretische Chemie.

flüssigkeit) wird  $p = 22 \cdot 36 \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)$  mm oder, wenn wir die Temperatur in absoluter Zählung messen,

$$p = \frac{22 \cdot 36 \cdot 760 \cdot T}{273} = 62 \cdot 25 \, T \, \text{mm.}$$

Im Volum  $V \text{ cm}^3$  des Apparates wird dieser Druck zu

$$p = \frac{62 \cdot 25 \cdot T}{V_t} \, \text{mm.} \quad \text{I.}$$

Nun haben wir nur zu berücksichtigen, dass in dem der Druckmessung unterworfenen Raum  $V$  nicht gleichmässig die Temperatur  $T$  herrscht, sondern dass derselbe — mit erlaubter Vernachlässigung der Übergangstheile — zusammengesetzt ist aus dem Heizraum  $v_1$  ( $275 \text{ cm}^3$ ) mit der Temperatur  $T_1$  und dem Aussenraum  $v_2$  ( $12 \text{ cm}^3$ ) von der Zimmertemperatur (die wir mit  $20^\circ \text{ C.}$  annehmen können)  $T_2$  (also  $= 293$ ).

Dieser Überlegung kann man nun auf zweierlei Weise rechnerischen Ausdruck geben:

a) Wir reduciren den kühlen Raum  $v_2$  von der Temperatur  $T_2$  ( $= 293^\circ$ ) auch auf die Temperatur  $T$ , wodurch er  $= \frac{v_2 T}{293}$  wird, und die Formel I  $p = \frac{62 \cdot 25 \, T}{v_1 + v_2}$  die Gestalt annimmt:

$$p = \frac{62 \cdot 25 \, T}{v_1 + \frac{v_2 T}{293}} = \frac{293 \times 62 \cdot 25 \cdot T}{293 v_1 + v_2 T} = \frac{18239 \cdot 5 \, T}{293 v_1 + v_2 T} \, \text{mm.} \quad \text{II.}$$

Setzen wir in diese Formel für  $v_1$  und  $v_2$  die (durch Auswägen mit Quecksilber ermittelten) Werthe 275, beziehungsweise 12 und für  $T$  die in absoluter Zählung gerechneten Siedetemperaturen der gebräuchlichen Heizflüssigkeiten ein, so resultiren für die Constanten  $c$  die in der Tabelle unter der Rubrik 1a stehenden Zahlenwerthe.

b) Wegen des Vorhandenseins des kühleren Raumtheiles  $v_2$  wird das ganze Volumen  $V$  nicht die Temperatur  $T$  besitzen, sondern es kann in dem Volumen  $V$  eine niedrigere »ideelle

Mitteltemperatur  $T_m$  herrschend gedacht werden, deren Grösse sich in Berücksichtigung von  $v_1, T_1$  und  $v_2, T_2$  ergibt.<sup>1</sup>

Setzen wir also für  $T$  in die Formel I  $T_m$  und für  $V = v_1 + v_2$  den Werth 287, so erhalten wir

$$p = \frac{62 \cdot 25 \cdot T_m}{287} = 0 \cdot 2169 \cdot T_m \text{ mm}, \quad \text{III.}$$

aus welcher Formel durch Einsetzung der entsprechenden Werthe für  $T_m$  die Constanten für die verschiedenen Temperaturen erfolgen. Sie sind in der Tabelle unter 1 *b* angeführt.

Die nach 1 *a* oder *b* berechneten Constanten können nicht Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen; denn wir haben uns ja bei Aufstellung der zu ihrer Bestimmung dienenden Formeln kleine Vernachlässigungen und Annäherungen erlaubt, die nicht ganz ohne Einfluss auf das Zahlenresultat sein können. Daher stimmen die nach *a*) und *b*) berechneten Constanten nicht absolut mit einander überein und auch nicht absolut mit den auf empirischem Wege ermittelten Constanten (sub 2), die naturgemäss alle die Correctionen für die Fehlerquellen in sich tragen. Andererseits zeigt eben die doch so auffallend nahe Übereinstimmung der theoretischen und empirischen Constanten, von wie geringem Einfluss alle diese Vernachlässigungen und Fehlerquellen zusammen auf die Zahlengrösse der Constante sind.

## 2. Empirische Bestimmung der Constante.

Die empirische Bestimmung der Constante ist nichts Anderes als die Dampfdichtebestimmung einer reinen Substanz von bekanntem Molekelgewicht, ihre Ausführung demzufolge genau gleich der oben beschriebenen Ausführung einer Molekelgewichtsbestimmung. Zur Ermittlung der Constante wird nach erfolgter Ablesung der Druckerhöhung die Proportion

$$q : p = m : c$$

<sup>1</sup> Sie erfolgt zu  $\frac{v_1 T_1 + v_2 T_2}{v_1 + v_2}$ , ein Ausdruck, aus dem ein  $T_m$  hervorgeht, das in die annähernde Beziehung zu  $T$  gebracht werden kann:  $T_m = T - \left[ \frac{T}{100} \cdot \frac{T}{273} \right]$ . Sie kann auch sehr leicht empirisch bestimmt werden.



bei bekanntem  $m$  nach  $c$  aufgelöst

$$c = \frac{m \cdot p}{q}.$$

Die empirische Bestimmung der Constante kann mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, da man sich hiefür die möglichst günstigen Bedingungen wählen kann.

a) Man verwendet eine ganz reine Substanz von einem Siedepunkte, der nicht zu hoch über dem der Heizflüssigkeit liegt (um möglichst viel Spielraum für die Druckzunahme zu lassen) und nimmt eine grössere Menge derselben (0.06 bis 0.1 g), um den Einfluss der Wäge- und Ablesungsfehler zu eliminiren.

Wir haben die Constante immer aus mehreren Versuchen bestimmt; das arithmetische Mittel der — unter einander sehr gut stimmenden — Zahlen ist sub 2a in der Tabelle jeweils angeführt.

b) Mit derselben Genauigkeit, aber noch rascher, lässt sich die Constante auf empirischem Wege noch ermitteln, indem man — wenn ein derartiges Instrument zur Verfügung steht — den evacuirten, angeheizten Apparat durch den Hahn  $h$  mit einer Gasburette oder einem Gasvolumeter beliebiger Construction in Verbindung bringt und nun eine gemessene Luftmenge in die Birne eintreten lässt. Aus dem Volum derselben und der hervorgerufenen Druckerhöhung lässt sich die Constante in der oben angegebenen Weise berechnen. — Die derart bestimmten Constanten (jeweils Mittel aus 10–20 Versuchen) finden sich in unserer Tabelle unter 2b.

### 3. Die Combination der empirischen mit der theoretischen Ermittlung.

Aus der für irgend eine Temperatur auf empirischem Wege ermittelten Constanten  $c_1$  lassen sich die Constanten für die anderen Temperaturen  $c_2, c_3 \dots$  leicht rechnen, und zwar mehr oder minder genau auf verschiedenen Wegen; am einfachsten und mit genügender Genauigkeit nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze:  $p_t = p_0(1 + \alpha t)$ .

Nach demselben wachsen die Drucke im gleichen Volumen nach  $1 + \alpha t$ , d. h. sie sind den absoluten Temperaturen direct proportionirt. Wir haben also

$$c_1 : c_2 = T_1 : T_2 \dots c_2 = \frac{c_1}{T_1} \cdot T_2,$$

$$c_1 : c_3 = T_1 : T_3 \dots c_3 = \frac{c_1}{T_1} \cdot T_3,$$

in welchen Gleichungen für  $T_1, T_2 \dots$  eigentlich die ideellen Mitteltemperaturen  $T_m$  einzusetzen sind, die aber auch mit den im absoluten Masse ausgedrückten Siedetemperaturen selbst — besonders bei nahem  $T_1$  und  $T_2$  — noch genügend genaue Resultate geben.

Die nach dieser combinirten Methode aus der empirisch gefundenen Wasser-, Xylol- und Anilinconstante ermittelten Werthe finden sich unter 3a), b) und c).

### Tabelle der Constanten.

Werthe in Millimeter Quecksilberdruck.

Heizflüssigkeit	Siedepunkt in C.°	Temperatur in absol. Zählg.	In Rechnung zu ziehende Mittel- temperatur	Theoretisch berechnet nach		Empirisch be- stimmt nach		Aus der empirisch gefundenen Constante ermittelt, und zwar		
				1a	1b	2a	2b	3a) aus Wasser	3b) aus Xylol	3c) aus Anilin
Benzol . . . . .	80	353	347·8	75·91	75·44			75·15	75·07	75·35
Wasser . . . . .	100	373	367·5	79·98	79·66	79·5		79·5	79·33	79·62
Toluol . . . . .	110	383	377·6	82·02	81·90	81·87	82·97	81·52	81·45	81·75
Xylol . . . . .	140	413	406·8	88·07	88·24	87·83	88·99	87·93	87·83	88·17
Cymol . . . . .	175	448	440·8	95·07	95·58			95·35	95·27	95·62
Anilin . . . . .	183	456	448·2	96·65	97·28	97·33	98·24	97·06	96·97	97·33
Äthylbenzoat	212	485	476	102·39	103·2				103·11	103·5
Naphthalin . . .	218	490	481	103·57	104·3			104·3	104·2	104·6
Thymol . . . . .	230	503	493·5	105·93	107				106·95	
Amylbenzoat . .	262	535	524·5	112·08	113·7	111·43	113·8	113·8	113·76	114·2
Diphenylamin	310	583	565	121·42	122·5					
Quecksilber . .	360	633	610	130·94	132·3					
Schwefel . . . .	448	721	690	147·37	149·6					

### Die Constanten eines beliebigen Apparates.

Aus dem oben Gesagten geht nun hervor, wie man bei Ermittlung der Constanten eines neuen Apparates zu verfahren hat:

A. Ist der Apparat nach den von uns angegebenen Dimensionen verfertigt, so sind die in unserer Tabelle angegebenen Constanten direct zu benützen. Will man aus irgend einem Grunde eine Molekelgewichtsbestimmung bei einer Temperatur ausführen, für die die Constante nicht angegeben ist, so ermittelt man diese neue Constante nach der in 3 angegebenen Proportion

$$c_x : c_1 = T_x : T_1$$

aus der zur nächstliegenden Temperatur gehörigen Constante.

B. Ist der Apparat um geringe Volumsdifferenzen von dem von uns angegebenen verschieden, so kann man zu den ersten Molekelgewichtsbestimmungen anstandslos die von uns angegebenen Constanten benützen und dieselben dann auf Grund der eigenen Bestimmungen corrigiren, da ja jede Molekelgewichtsbestimmung gleichzeitig eine empirische Bestimmung der Constante vorstellt; z. B.

Man habe unter Benützung der von uns angegebenen Constante  $c_1$  für eine Substanz, deren Molekelgewicht nach der Analyse nur 60, 120, 180... sein kann, den Werth 117 gefunden. Diese Bestimmung lässt keinen Zweifel, dass das Molekelgewicht der Substanz in Wirklichkeit 120 sei. Mit Benützung dieses theoretischen Molekelgewichtes berechnet man nun aus den Zahlen der Bestimmung auf Grund der Proportion

$$q : p = m : c$$

die Constante und erhält so einen corrigirten Werth für dieselbe  $c'_1$ . Aus dieser corrigirten Constante für die eine Temperatur können dann die Constanten für die anderen Temperaturen  $c'_2, c'_3...$  entweder nach 3 mittelst der Temperaturen

$$c'_1 : c'_2 = T_1 : T_2, \quad c'_1 : c'_3 = T_1 : T_3$$

oder auf Grund der von uns angegebenen Constanten mit Hilfe der sofort verständlichen Proportionen

$$c'_1 : c_1 = c'_2 : c_2 = c'_3 : c_3 = \dots$$

abgeleitet werden, ohne dass ein neuer Versuch nöthig wäre.

C. Ist endlich der Apparat in ganz anderen Dimensionen gehalten wie der unsere,<sup>1</sup> so dass unsere Constanten auch nicht annähernd benützt werden können, so bestimme man sich nach 2a) oder b) empirisch die Constante des Apparates für eine Temperatur und leite aus derselben — ebenso wie im vorhergehenden Falle — die anderen Constanten entweder nach den absoluten Temperaturen oder mit Hilfe unserer Constanten ab. Die abgeleiteten Constanten können wieder nach Bedürfniss corrigirt werden.

### Genauigkeit des Verfahrens.

Über die Genauigkeit unseres Verfahrens geben die in den angeschlossenen Tabellen zusammengestellten Belegbestimmungen — bei denen die Manometerablesungen durchwegs mit freiem Auge vorgenommen wurden — genügenden Aufschluss. Sie zeigen, dass die Genauigkeit der praktisch zu erreichenden Genauigkeit des A. W. Hofmann'schen Verfahrens nicht nachsteht; sie beweisen, dass, wofern nur die Bestimmung der Constante mit genügender Genauigkeit vorgenommen wurde, der Einfluss der anderen in der Methode enthaltenen Fehler ein überaus geringer ist. In der That kommt von allen in der Methode liegenden Fehlern<sup>2</sup> nur der Diffusions-

<sup>1</sup> Es sei hier nochmals bemerkt, dass nicht nur das Abweichen von unseren Dimensionen unnöthig und unpraktisch ist, sondern insbesondere auch, dass es Voraussetzung der Methode ist, dass der Aussenraum gegen den erhitzten Theil so stark zurücktritt wie bei uns (1:23).

<sup>2</sup> Die hauptsächlichste Fehlerquelle ist ja doch die durch zufällige Umstände bedingte jeweilige Verschiedenheit der Temperatur. Doch zeigt ein Blick auf die Tabelle der Constanten, dass Differenzen von 10° in der Temperatur die Constante erst um 2% tangiren, so dass die durch zufällige Umstände — z. B. durch den Einfluss der Luftdruckverschiedenheit auf den Siedepunkt der Heizflüssigkeit — ermöglichte Schwankung der Temperatur um 1–3° einen Fehler in den Resultaten von höchstens 0.5% veranlassen können.

fehler in Betracht, zu dem sich dann noch die aus der Ausführung sich ergebenden Wägungs- und Ablesefehler gesellen.

Der Einfluss der beiden letzteren kann durch Verwendung einer genügend grossen Substanzmenge 0.03—0.08 g fast eliminirt werden.

Was die Diffusion betrifft, so hat der Eine von uns bereits an anderer Stelle<sup>1</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass dieselbe bei Druckmessung in constantem Volumen eine viel geringere Bedeutung besitzt als bei Volummessung unter constantem Druck (Princip: V. Meyer), da dieser Fehler hauptsächlich durch die mechanische Wirkung des austretenden Gasstromes entsteht. Unsere Versuche haben gezeigt, dass ein Diffusionsfehler selbst dann nicht zu befürchten ist, wenn der Dampf der Substanz zwei Drittel des Raumes der Birne einnimmt, d. h. wenn der Druck durch die Verdampfung der Substanz auf das dreifache des Anfangsdruckes steigt. Es ist ferner zu bedenken, dass sich eintretende Diffusion sofort dadurch anzeigt, dass der am Manometer angezeigte Maximaldruck wieder sinkt, so dass man in die Lage versetzt ist, Diffusion sofort diagnosticiren und einen Bestimmungsfehler vermeiden zu können.

Jedesfalls ist es wünschenswerth, dass die Verdampfung der Substanz möglichst rasch (in 1—3 Minuten) vor sich gehe.

Die Raschheit des Verdampfens hängt natürlich von der Differenz der Siedepunkte der Substanz und der Heizflüssigkeit und von der Menge der angewandten Substanz ab.

Zur Erzielung der grösstmöglichen Genauigkeit wird es sich, wenn man die Wahl der Versuchstemperatur (Heizflüssigkeit) nicht frei hat (etwa wegen Zersetzungsgefahr) in der Praxis meist darum handeln, den den Siedepunkt der Substanz regulirenden Anfangsdruck und die anzuwendende Menge Substanz richtig zu wählen.

Substanzen, die nicht höher als etwa 40° oberhalb der Heizflüssigkeit destilliren, kann man bei nicht zu grossem Anfangsdrucke (300—100 mm) in beliebiger Menge (um 0.1 g) einführen.

---

<sup>1</sup> Otto Bleier, loc. cit. S. 23.

Auch Substanzen, die bis zu  $60^\circ$  über der Heizflüssigkeit sieden, verdampfen unter geringerem Anfangsdrucke (70 bis 30 *mm*) noch sehr rasch und können noch in  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$  des präsumptiven Molekelgewichtes in Milligrammen verwendet werden, so dass die Ablesungsdifferenz 30—20 *mm* beträgt.

In allen diesen Fällen sind die Resultate auf circa 1% genau.

Bei Körpern, die erheblich höher ( $70$ — $90^\circ$  über dem Siedepunkte der Heizflüssigkeit) verdampfen, muss man natürlich von einem sehr geringen Anfangsdruck (18—12 *mm*) ausgehen und darf denselben selbstverständlich nicht zu stark anwachsen lassen (um 8—12 *mm*). Schon aus diesem Grunde darf man bei solchen Körpern nur circa  $\frac{1}{10}$  des Molekelgewichtes in Milligrammen als Einwage verwenden. Man hat in diesen Fällen besonders auf schnelles Verdampfen der Substanz zu achten und bewirkt darum ein rasches Ausfliessen der Substanz aus dem Gefässchen durch eine äussere Erschütterung oder verhindert den Siedeverzug auch durch die Saugwirkung eines eingelegten, etwas über den Rand des offenen Röhrchens hervorschauenden Platindrahtes.

Aber selbst bei diesen extremen Bestimmungen, bei denen circa 0.01 *g* Substanz benützt wurde und die Ablesung unter 10 *mm* betrug, haben wir im Allgemeinen keinen grösseren Fehler als 3—4% in den Resultaten erhalten, was für Molekelgewichtsbestimmungen noch genügend exact ist.

### Grenzen der Anwendbarkeit des Verfahrens.

Unser Verfahren ist für alle überhaupt nur vergasbaren Körper anwendbar. Die obere absolute Temperaturgrenze dürfte nicht niedriger liegen, als die von V. Meyer und Biltz erreichten Temperaturen, da ja in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen unserem und dem V. Meyer'schen Verfahren besteht. Nur wird bei dieser oberen Temperaturgrenze noch ein höherer Effect wegen der Anwendung des theilweisen Vacuums erzielbar sein. Wir können allerdings bis jetzt über die Bestimmung bei so hohen Temperaturen noch nichts sagen, da wir bis nun noch nicht über Diphenylamindampf hinaus-

gegangen sind und Versuche bei hohen Temperaturen erst vorbereiten.

Dagegen ist schon mit unseren bisherigen Versuchen das A. W. Hofmann'sche Verfahren übertroffen, das bekanntlich über 200° nicht anwendbar ist. Auch in Bezug auf den niedrigen Druck, unter dem man arbeiten kann und damit in Bezug auf die relative Grenze der Anwendbarkeit einer Heizflüssigkeit haben wir das Hofmann'sche Verfahren schon überholt.

Trotzdem wir bis jetzt nur mit der Wasserstrahlpumpe arbeiteten und sohin nicht unter den Anfangsdruck von 12 *mm* hinabgingen, ist es uns schon gelungen, Dampfdichten von Substanzen, deren Siedepunkt 80—90° über dem Heizdampfe lag, richtig zu bestimmen, z. B. Anilin in Wasser, Malonester in Toluol, Phenanthren im Amylbenzoat u. s. w.

Wir sind eben damit beschäftigt, unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe in diesem Sinne noch viel weiter zu gehen und so die Grenzen der relativen Anwendbarkeit unseres Verfahrens zu prüfen.

Unser Verfahren kann aber nicht allein dazu dienen, das Molekelgewicht von Substanzen, die bis jetzt der Dampfdichtebestimmung nicht unterworfen werden konnten, zu ermitteln; vermöge seiner Genauigkeit und der gebotenen Möglichkeit, schnell und bequem die Dampfdichte einer und derselben Substanz unter den verschiedensten Drucken und bei den verschiedensten Temperaturen zu bestimmen, lässt es sich auch zur Lösung theoretischer Fragen — Dissociations- und Associationserscheinungen — heranziehen, und wir haben eine Reihe derartiger Untersuchungen bereits in Angriff genommen.

Wir hoffen durch eine baldige Mittheilung erzielter Resultate die Zweckdienlichkeit unseres Verfahrens — auch nach dieser Richtung — beweisen zu können.

---

In den folgenden Tabellen haben wir die von uns im Wasser-, Toluol-, Xylol-, Anilin- und Amylbenzoatdampf ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen zusammengestellt. Die bei derselben Temperatur durchgeführten Bestimmungen sind nach der Grösse der von uns überwundenen Siedepunkts-

differenz zwischen Heizflüssigkeit und Substanz angeordnet. Zur Orientirung steht neben der Grösse dieser Differenz der von uns gewählte Anfangsdruck. Die nächsten Rubriken enthalten die Menge der angewandten Substanz und die von derselben hervorgerufene Druckerhöhung. Daran schliesst sich das aus diesen Zahlen abgeleitete Molekelgewicht, und zwar unter Benützung der theoretischen (1*a*) und unter Benützung der empirischen (2*a*) Constante. Daneben steht zum Vergleiche das theoretische Molekelgewicht. Die folgende Rubrik endlich enthält die aus den Zahlen der Bestimmung ableitbaren »empirischen Constanten«. Die mit einem \* bezeichneten Zahlen sind diejenigen, als deren arithmetisches Mittel die von uns angegebenen experimentell gefundenen Werthe der Constanten (2*a*) resultiren.

Besonderes Augenmerk wurde selbstverständlich auf die vorzügliche Reinheit der zu den Belegbestimmungen angewandten Substanzen gelegt. Wo nicht anders bemerkt, sind dieselben der Präparatensammlung des II. chemischen Universitätslaboratoriums entnommen und durch wiederholte Destillation gereinigt. Die uns von Fachgenossen übergebenen Körper wurden im Zustande der Übernahme der Bestimmung zugeführt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die in den Tabellen nicht angeführten Bestimmungen Nr. 15, 24, 35, 39 und 44 beziehen sich auf neu dargestellte und bisher nicht beschriebene Körper. Die Daten werden bei Anlass der Publication dieser Körper mitgetheilt werden.



## T a b e l l e n.

—

Wasser: Constante { theor. ber. (1a): 79·98  
emp. best. (2a): 79·50

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunkts- differenz gegen den Heizdampf	An- fangs- druck mm Hg ca.	Sub- stanz- menge g	Druck- erhö- ung mm Hg	Molekulargewicht			Const. aus den Zahlen d. Ver- suches mm Hg	Provenienz, Bemerkungen.
								mit der mit der	theor.	empir.		
								theor. Const.	theor.	Const.		
1	Jodäthyl	$C_2H_5J$	72°	-28°	520	0·1046	53·1	157·5	156·6	156	79·20	
2	Alkohol	$C_2H_5OH$	78°	-22°	460	0·0548	98·7	44·4	44·2	46		
3	Benzol	$C_6H_6$	81°	-19°	390	0·0686	68·6	80	79·5	78	78*	
4	Isobuttersaures Äthyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	+10°	244	0·0610	41·8	116·7	116·0	116	79·48*	Selbst darge- stellt und ge- reingt
5	Äthylbromid	$C_2H_5Br_2$	132°	+32°	70	0·1656	70·7	187·3	186·2	188	80·27*	
6	Xylol	$C_8H_{10}$	140°	+40°	61	0·0579	43·3	106·9	106·3	106	79·27	
7	Isobutyliden- acetone	$C_7H_{12}O$	149°	+49°	25	0·0233	16·6	112·3	111·6	112	79·77*	Franke und Kohn, Mon. f. Chemie, XIX, 373

8	Monochloracetal	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	165°	+65°	14	0·0609	31·4	155·1	154·5	152·4	78·56	R. Leiser
9	Coniin	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$	167°	+67°	15	0·0216	13·6	127·0	126·3	127	79·98*	
10	Cymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	175°	+75°	13	0·0232	13·6	136·4	135·6	134	78·55	
11	Benzylchlorid	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	179°	+79°	12	0·0198	12·6	125·7	125·1	126·4	80·41	
12	Acetessigester	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	181°	+81°	12	0·0186	11·4	130·5	129·7	130	79·67	
13	Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	183°	+83°	11	0·0102	8·4	97·1	96·5	93		
14	Oxalester	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	183°	+83°	12	0·0123	6·5	151·1	150·4	146		

Toluol: Constante { theor. ber. (1a): 82·02  
emp. best. (2a): 81·87

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunkts- Differenz gegen den Heißdampf	Anfangsdruck mm Hg ca.	Substanzmenge g	Druck- erhöhung mm Hg	Molekulargewicht		Const. aus den Zahlen d. Ver- suches mm Hg	Provenienz, Bemerkungen
								mit der theor. Const.	Theo- rie Const.		
16	Isobuttersaures Aethyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	± 0°	500	0·0678	47·8	116·3	116·1	81·76*	Selbst darge- stellt und ge- reinigt
17	Xylol	$C_8H_{10}$	140°	+30°	300	0·0557	43·4	105·3	106	82·59	
18	Propionaldazin	$C_6H_{12}N_2$	144°	+34°	50	0·0638	46·6	112·4	112·1	81·82	Dr. Ad. Franke
19	Isobutyraldazin	$C_8H_{16}N_2$	63° bei 12 mm = ca. 163	+53°	26	0·0325	19	140·4	140	81·87	Dr. Ad. Franke, s. Mon. f. Chemie, XIX, 526
20	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	+65°	25	0·0567	34·7	134·1	133·8	82·01*	
21	Hydracetyl- acetone	$C_8H_{10}O_2$	178°	+68°	25	0·0420	33·5	102·9	102·6	81·34	W. Burstyn, s. Claisen, Ber. 25, 3166

22	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	+73°	15	0·0186	16·5	92·5	92·3	93	82·53	
23	Oxalester	$CO_2C_2H_5$   $CO_2C_2H_5$	183°	+73°	14	0·0314	17·6	146·4	146·1	146	81·84*	
25	Isovalerian- saures Amyl	$C_4H_9CO_2C_5H_{11}$	196°	+86°	12	0·0173	8·2	173·2	172·8	172	81·51	
26	Malonester	$\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$	197°	+87°	12	0·0140	7	164·1	163·7	160		

Xylol: Constante { theor. ber. (1a): 88·07  
emp. best. (2a): 87·83

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunkt- differenz gegen den Heißdampf	Anfangsdruck mm Hg ca.	Substanzmenge g	Druck- erhöhung mm Hg	Molekelgewicht			Const. aus den Zahlen d. Ver- suches mm Hg	Provenienz, Bemerkungen
								mit der theor. Const.	mit der empir. Const.	Theo- rie		
27	Benzol	$C_6H_6$	81°	—60°	612	0·0650	71	80·6	80·4	78	85·2	
28	Isobuttersaures Äthyl	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	110°	—30°	220	0·0640	48·2	116·9	116·6	116	87·4	Selbst darge- stellt und ge- reinigt
29	Toluol	$C_7H_8$	111°	—29°	310	0·0684	65·6	91·76	91·34	92	88·22	
30	Äthylbromid	$C_2H_5Br$	132°	—8°	85	0·1553	72·2	189·4	188·9	188	87·57*	
31	Xylol	$C_8H_{10}$	140°	± 0°	120	0·0646	53·1	107·1	106·8	106	87·13*	
32	Monochloracetal	$CH_2Cl$ $CH(OC_2H_5)_2$	165°	+25°	45	0·0676	40	148·8	148·5	152·4		R. Leiser
33	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	+35°	37	0·0446	28·6	137·3	136·9	134		
34	Benzylchlorid	$C_7H_7Cl$	179°	+39°	23	0·0490	33·7	128·5	128·2	126·4	86·58	
36	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	181°	+41°	36	0·0516	35·5	128	127·6	130	89·44	
37	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	+43°	31	0·0516	48·3	94·1	93·8	93	87·04	

38	Oxalester	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$   $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	183°	+43°	40	0·0401	23·9	147·8	147·4	146	87·01	
40	Malonester	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ / $\text{CH}_2$ \ $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	196°	+56°	18	0·0316	17·7	157·2	156·8	160	89·72*	Selbst darge- stellt und ge- reinigt
41	4, 4-Dimethyl- 5-Isopropyl- pyrazolin	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$	197°	+57°	33	0·0450	28·5	139·1	138·7	140	88·67	Dr. Ad. Franke, Mon. f. Chemie, XIX, 534
42					35	0·0515	33	137·4	137·1		89·71	
43	Formamid	$\text{NH}_2\text{CO}$	198°	+58°	16	0·0175	31·4	49·07	48·8	45		Selbst darge- stellt und ge- reinigt
45	Benzylalkohol	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$	206°	+66°	14	0·0316	25·8	107·8	107·5	108	88·18	
46	Äthylbenzoat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	212°	+72°	13	0·0230	13	155·7	155·1	150		
47	Naphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	218°	+78°	13	0·0180	12·5	126·8	126·5	128	88·89	
48	Phenylsenföhl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	222°	+82°	12	0·0201	12·8	138·2	137·8	135		Selbst darge- stellt und ge- reinigt
49	Oktoglykol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	223°	+83°	12	0·0132	7·8	148·9	148·5	146	86·3	Franke und Kohn, Mon. f. Chemie, XIX, 365

Anilin: Constante  
 { theor. ber. (1a): 96·65  
 { emp. best. (2a): 97·33

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunkt- differenz gegen den Heizdampf	Anfangs- druck mm Hg ca.	Sub- stanz- menge g	Druck- erhö- hung mm Hg	Molekulgewicht		Const. aus den Zahlen d. Ver- suches mm Hg	Provenienz, Bemerkungen
								mit der theor. Const.	mit der empir. Const.		
50	Xylol	$C_8H_{10}$	140°	— 43°	540	0·0762	70·1	105·1	105·8	106	79·51*
51	Monochloracetal	$CH_2Cl$	165°	— 18°	480	0·0545	35	150·5	151·6	152·4	Von R. Leiser dargestellt und sorgfältig ge- reinigt
52		$CH(OC_2H_5)_2$			48	0·0608	39	150·7	151·7		
53	Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	— 8°	400	0·0922	66·8	133·4	134·3	134	97·09*
54	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	± 0°	300	0·0930	97·2	92·5	93·1	93	97·2 *
55	Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	206°	+ 23	60	0·1100	84·2	126·2	127·17	123	Sammlung: ent- hielt etwas Di- nitrobenzol
56					70	0·0782	62·7	120·4	121·4	123	Selbst darge- stellt, dreimal : estillirt



57	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212°	+29°	80	0·0655	42·5	149	150	150	97·33*	
58	Acetylirtes Pyrazolinderivat	$C_8H_{13}N_2(OH_3CO)$	120° bei 18mm = ca. 223	+40°	50	0·0454	25	175·5	176·6	182		Dr. Ad. Franke (enthält Spuren von Essigsäure)
59	Chinolin	$C_9H_7N$	236°	+53°	40	0·0502	37·8	128·4	129·3	129	97·13*	Synthet. Präp. von Prof. Weidel, zwei- mal destillirt
60	Capronaldazin	$C_{12}H_{24}N_2$	246°	+63°	24	0·0471	23·4	194·5	195·9	196	97·37	Dr. Ad. Franke
61	Körper aus Valeral	$C_{10}H_{20}O_2$	146° bei 14mm = ca. 252°	+70°	14	0·0224	12·6	171·8	173·1	172	98·75	Kohn, Mon. f. Chem., XVII, 146
62	Isoamylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262°	+80°	12	0·0203	10·3	190·5	191·8	192	97·41	
63	Methyliso- eugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	264°	+81°	14	0·0199	10·3	186·7	188	178		Dr. C. Pome- ranz

Amylbenzoat: Constante { theor. ber. (1a): 112·08  
emp. best. (2a): 111·43

Laufende Nr.	Name der Substanz	Formel	Siedepunkt ° C.	Siedepunkt- differenz gegen den Heizdampf	An- fangs- druck mm Hg ca.	Sub- stanz- menge g	Druck- erhö- hung mm Hg	Molekelgewicht		Const. aus den Zahlen d. Ver- suches mm Hg	Provenienz, Bemerkungen
								mit der theor. Const.	mit der empir. Const.		
64	Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	-78°	370	0·082	108·6	94·9	94·4	109·78*	
65	Äthylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	212°	-50°	220	0·1158	86·1	150·7	149·9	111·53*	
66	Chinolin	$C_9H_7N$	236°	-24°	120	0·1307	116	126·4	125·9	114·5	Synthet. Präp. von Prof. Weidel, zwei- mal destilliert
67	Amylbenzoat	$C_6H_5CO_2C_5H_{11}$	262°	± 0°	95	0·1187	68·7	193·7	192·5	111·11*	
68	α-Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	300°	+40	45	0·0535	40·2	149	148·2	143	
69	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310°	+50°	40	0·0428	28·1	167·2	166·2	113·32*	
70	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	340°	+80°	18	0·0210	13·1	179·7	178·6	111·04	