

## Ueber die Menge von Feuchtigkeit, welche nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd in einem Gase zurückbleibt. \*)

Von

Edward W. Morley.

Ich habe jetzt die Menge Wasserdampf bestimmt, welche in einem Gase nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd zurückbleibt, und zwar mittelst der auch bei der Schwefelsäure angewandten Methode. Das Verfahren besteht darin, das Gas mit Phosphorpentoxyd zu trocknen und es dann durch einen Apparat streichen zu lassen, in welchem es erst schwach angefeuchtet, dann stark ausgedehnt und schliesslich wieder durch Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Wenn sich das Gewicht des Apparates vermindert, so rührt der Verlust her von der Feuchtigkeit, welche das Phosphorpentoxyd in dem Volum zurücklässt, um welches das aus dem Apparat austretende Gas grösser ist, als das eintretende.

Wenn im vorliegenden Falle eine physikalische Constante mit einiger Genauigkeit zu bestimmen wäre, würden zahlreiche Experimente erforderlich sein und die Resultate der bis jetzt ausgeführten Versuche zeigen, dass jedes Experiment einige Jahre hindurch fortgesetzt werden müsste. Aber um eine praktische, auf die chemischen Manipulationen bezügliche Frage zu entscheiden, mögen die beiden innerhalb drei bis vier Monaten durchgeführten Versuche als ausreichend erachtet werden. Ich berichte deshalb hier über dieselben und beziehe mich hinsichtlich der genaueren Auseinandersetzung des Principes der Methode auf meine frühere Abhandlung. \*\*)

---

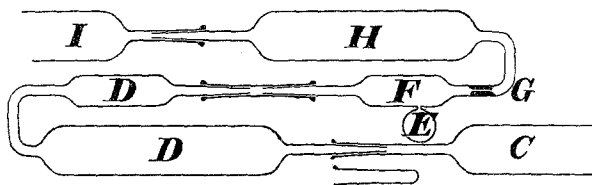
\*) Nach dem eingesandten englischen Manuscript übersetzt von der Redaction.

\*\*) Diese Zeitschrift 24, 533.

Ein Theil des angewandten Apparates ist in Fig. 1 dargestellt.

C besteht aus drei zusammengeschmolzenen Theilen, einem mit reiner concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Kugelapparat zur vorläufigen Trocknung des Gases, einem mit pulverigem Kaliumhydroxyd gefüllten Rohre zur Zurückhaltung etwa mitgerissener Schwefelsäure,

Fig. 1.



und einem Rohre, welches mit Glaswolle vermischtes Phosphorpentoxyd enthält und welches an dem Ende, an dem das Gas austritt, mit einem Baumwollpfropf versehen ist. D D ist eine Röhre, welche der Röhre E F G H als Gegengewicht dient und nahezu dasselbe Volumen und dieselbe Oberfläche besitzt wie letztere. E F G H besteht aus vier Theilen. In F wird die in C getrocknete Luft veranlasst, eine kleine Menge Feuchtigkeit aufzunehmen, es enthält nämlich feuchtes Chlorcalcium. E enthält zu Anfang eines Versuchs ungefähr 1 g Wasser. Weite und Länge des E mit F verbindenden Rohres werden entsprechend gewählt, um die Wasseraufnahme durch das Chlorcalcium den übrigen Versuchsbedingungen anzupassen. Bei G verengert sich das F und H verbindende Rohr zu einem sehr feinen Capillarrohre. Durch Schmelzung verringert man die lichte Weite des Rohres bis der Atmosphärendruck in der Minute zwei oder drei Cubikcentimeter Luft hindurchpresst, wenn auf der anderen Seite ein Vacuum hergestellt wird. H enthält Phosphorpentoxyd gemischt mit Glaswolle und einen Baumwollpfropf am Gasaustrittsende. J enthält ebenfalls Phosphorpentoxyd und ist angeschmolzen an ein Rohr, welches zu einem mit einer Luftpumpe verbundenen grossen Behälter führt.

Während ein Gasstrom durch den Apparat hindurchgeht, müssen D D und E F G H mit einander und mit den Trockenröhren C und J verbunden sein. Kautschukverbindungen würden bei einem so delicaten Versuche, wie der vorliegende, eine verhängnissvolle Fehlerquelle sein. Mag nun die Unmöglichkeit vorliegen, Kautschukröhren absolut trocken

zu machen, mag feuchte Luft durch dieselben, selbst beim Vorhandensein eines erheblichen inneren Ueberdruckes, diffundiren, oder mag durch allmähliche Oxydation Kohlensäure und Wasser gebildet werden, jedenfalls habe ich gefunden, dass es unmöglich ist, Kautschukverbindungen anzuwenden, wenn die Einführung selbst eines Decimilligrammes Wasser während eines Tages in den Apparat vermieden werden muss. Alle erforderlichen Verbindungen wurden deshalb durch in besonderer Weise hergestellte Verbindungsschliffstücke bewirkt. Um zum Beispiel die Verbindung von C und D, welch' letzteres gewogen werden muss, herzustellen, ist das Ende von D zu einem etwa fünfzehn Millimeter langen Kegel geschliffen, das Ende von C zu einem etwa 10 mm langen Hohlkegel, so dass beim Ineinanderschieben etwa fünf Millimeter vom Ende von D von der Berührung mit C frei bleiben. Bringt man nun ein wenig Fett von geeigneter Consistenz an das Ende von C, presst D dagegen und erwärmt gelinde, so wird ein Verschluss hergestellt, welcher für geringe Druckunterschiede absolut luftdicht ist, vorausgesetzt, dass nach dem Festwerden keine Unterbrechungen der Fettschicht eintreten. Man wird bemerken, dass an der Verbindungsstelle zwischen H und J die Druckdifferenz etwa eine Atmosphäre beträgt, eine geringe Undichtigkeit hier würde jedoch nur die Messung der bei dem Versuch angewandten Luft, nicht aber das Gewicht des gewogenen Apparates beeinflussen, da ein hier eintretender langsamer Strom feuchter Luft durch den während des Versuches aus H austretenden Strom von stündlich 3 Litern nach J mitgerissen werden würde. Ueberdies ergab ein directer Versuch mit einer solchen Verbindungsstelle eine Undichtigkeit von viel weniger als einem Cubik-Millimeter Luft in drei Monaten. Man kann daher mit Recht annehmen, dass die Diffusion von Feuchtigkeit durch die Fettschicht jeder Verbindungsstelle für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Bei Versuchen, für welche diese Voraussetzung nicht zuträfe, müsste man die Verbindungsstellen mit durch Phosphorpentoxyd getrockneter Luft oder mit einem Vacuum umgeben. Uebrigens bemerke ich, dass die Aufgabe, eine absolut luftdichte Verbindung herzustellen, in dem Falle eine von der gegenwärtigen sehr verschiedene ist, wenn eine solche Fettschicht nach dem Erstarren durch Drehen eines Stopfens zerrissen werden kann.

Das Wägen von Trockenröhren mit einer Fehlergrenze von weniger als einem Decimilligramm ist schwierig. Es wurden für jedes Ende der zu wägenden Röhren zwei genau passende Hohlkegel geschliffen,

der eine diente zur Verbindung des Rohres mit anderen Theilen des Apparates, der zweite war zugeschmolzen, so dass er eine Kappe bildete, wie zwischen C und D angedeutet. Die Kappen 1 und 2 passten auf D D, die Kappen 3 und 4 auf E F G H. Alle diese Kappen wurden zur Dichtung noch mit der geeigneten Menge Fett versehen. 1 und 2 dienten 3 und 4 als Gegengewicht. Die Gewichts-differenz wurde durch sorgfältige, während mehrerer Tage wiederholte Wägungen festgestellt.

Das Ende von H wurde von J getrennt, sorgfältig von dem zur Dichtung der Verbindungsstelle angewandten Fett befreit und mit 4 bedeckt. Dann wurden in gleicher Weise 1, 2 und 3 an ihre Plätze aufgesetzt und der Stand des Barometers und Thermometers notirt. Jede Röhre wurde sorgfältig gewaschen und dann mit einem trockenen Tuche abgerieben, doch wurde Sorge getragen, dass nichts mit dem Fett an den Kappen in Berührung kam. Die Gewichts-differenz zwischen E F G H nebst Kappen und Fett und D D sammt Kappen und Fett wurde durch wiederholte Wägungen während mehrerer Tage festgestellt. Die hygroskopische Oberfläche der Röhre E F G H war so nahezu gleich der von D D und die einerseits von E F G H, andererseits von D D und den erforderlichen Messinggewichten verdrängten Luftvolumina waren ebenfalls so nahezu übereinstimmend, dass während der acht, zehn oder fünfzehn auf die Wägungen verwandten Tage keine Abweichungen von einem Decimilligramm beobachtet wurden. Zieht man die Gewichts-differenz der Kappen sammt Fett von der Differenz des Gesamtgewichtes ab, so erhält man die Gewichts-differenz der Röhren E F G H und D D mit ihrem festen oder gasförmigen Inhalt. Da man nun Vorsorge traf, die Röhren bei Beendigung eines Versuches in einem Zeitpunkt zu schliessen, in welchem Barometer und Thermometer anzeigten, dass das Gewicht eines gegebenen Luftvolums eben so gross war, wie in dem Moment, in welchem die Röhren zu Anfang des Versuchs geschlossen wurden, so musste eine Vergleichung der beiden so zu Anfang und Ende eines Versuches ermittelten Differenzen den Gewichtsverlust des Inhaltes von E F G H angeben. Es wurde angenommen, dass die Volum-differenz zwischen  $P_2O_5 + 2H_2O$  vor und  $2HPO_3$  nach dem Versuch bei der angewandten Wassermenge vernachlässigt werden könne.

Unter Benutzung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln, die hier nicht im Einzelnen angeführt werden können, war es nicht schwierig die Gewichts-differenz der beiden Apparate eben so genau festzustellen, wie die Differenz von zwei Messinggewichten. Das Gesamtgewicht auf

jeder Schale betrug 35 g. Es wurde eine Becker'sche, für eine Belastung von 100 g auf jeder Schale bestimmte Wage benutzt und die Wägungen konnten bis auf den vierzehnten Theil eines Milligramms genau ausgeführt werden. Man liess die Röhren viele Tage lang unberührt in einem ungeheizten Zimmer liegen, welches von Zimmern umgeben war, die auf ziemlich gleichmässiger Temperatur erhalten wurden, und verglich ihre Gewichte zwanzig bis fünfzig mal. Die erhaltenen Resultate waren so übereinstimmend, wie die mit derselben Wage bei Feststellung der Beziehungen des angewandten Gewichtssatzes erhaltenen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass es nicht unmöglich ist, bei zwei gleichen, aus demselben Glase neu hergestellten Oberflächen Gleichmässigkeit des hygroskopischen Zustandes herzustellen. Die äusseren Oberflächen von DD und von EFGH erschweren also ein genaues Wägen nicht ernstlich. Aber auch die innere Oberfläche von DD muss sich zu Anfang und zu Ende eines viele Wochen dauernden Versuches in demselben hygroskopischen Zustand befinden.

Um dies zu erreichen, wurde lange Zeit trockene Luft aus C durch D geleitet, während dieses Rohr auf 200—250° C. erhitzt wurde. Wenn D hierdurch bei dieser Temperatur so trocken als möglich gemacht worden war, wurde das von C abgewandte Ende von D mit seiner gewogenen Kappe nebst Fett verschlossen. EFGH wurde auf der einen Seite mit J verbunden und auf der anderen mit seiner Kappe verschlossen. Nun liess man, damit sie gleiche Temperatur und gleichen Druck annahmen, DD und EFGH einen Tag lang neben einander liegen, trennte von C und J und verschloss mit den zweiten Kappen. Nachdem sie gewogen waren, wurden DD und EFGH verbunden, wie die Figur zeigt. Da nun während des Versuches nur in C getrocknete Luft durch D hindurchgeht und da der Versuch darthut, dass diese Luft keine merkbare Menge von Feuchtigkeit enthält, so absorbirte das Innere von D keine Feuchtigkeit; es verlor aber auch keine, denn seine Temperatur war weit niedriger, als die, bei welcher es getrocknet worden war. Der hygroskopische Zustand des Inneren war daher constant.

Nachdem DD und EFGH vorbereitet und gewogen worden waren, wurden sie, wie beschrieben, mit dem Rohre J verbunden. Dieses Rohr, welches den Zweck hatte, zu verhindern, dass von der Luftpumpe aus Feuchtigkeit in EFGH eindrang, war an ein Rohr angeschmolzen, welches mit einem Heberbarometer und einem zur Luftpumpe führenden Quecksilberverschluss versehen und mit einem 54,1 Liter fassen-

den Kupfergefäß verbunden war. Die Verbindungsstelle zwischen dem Glasrohr und dem Kupferreservoir stand unter Wasser. Diese Einrichtung und der Quecksilberverschluss boten die Gewähr, dass alle in den Recipienten eintretende Luft durch C nach J kommen musste. Der Druck im Recipienten wurde vermindert, bis etwa 3 Liter in der Stunde durch H strömten und wurde am Barometer gemessen. Wenn der Druck einigermaassen gestiegen war, wurde er neuerdings gemessen und wieder vermindert. Wenn das Wasser aus E und F entfernt war, liess man langsam Luft in den Recipienten einströmen, indem man ein zugeschmolzenes Capillarrohr abbrach. War der Druck im Recipienten dem Atmosphärendruck gleich geworden, so wurde zwischen der Atmosphäre und den Röhren C und J freie Communication hergestellt, und wenn die Luft eine geeignete Dichte hatte, wurden die Kappen aufgesetzt und die Wägungen ausgeführt, wie bereits beschrieben.

In einem während des December 1886 und des Januar 1887 durchgeführten Versuche gingen 726 Liter Luft durch C und D. Diese Luft wurde in G auf 2428 Liter ausgedehnt und ging durch H mit einer Geschwindigkeit von 70 Litern im Tage. Der ausströmende Volumüberschuss betrug 1702 Liter und der Gewichtsverlust des Rohres EFGH war geringer als ein Zwanzigstel Milligramm. In einem vom Februar bis zum April 1887 dauernden Versuche war das Volum der eintretenden Luft 211 Liter, das ausgedehnte Volum, welches mit einer Geschwindigkeit von 75 Litern im Tage durchströmte, betrug 2841 Liter, der Ueberschuss also 2630 Liter. Der Gewichtsverlust des Apparates betrug etwas mehr als ein Zwanzigstel Milligramm.

Die gemessenen Volumina mögen mit einem Fehler von ein bis zwei Procent behaftet sein.

Das Gewicht des Wasserdampfes, welcher in einem mit einer Geschwindigkeit von drei Litern in der Stunde durch ein dicht mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle gefülltes Glasrohr von 2 Centimeter Durchmesser und 8 Centimeter Länge hindurchgehenden Gas zurückbleibt, ist also so gering, dass es selbst durch die genaueste Wägung in 4300 Litern nicht sicher ermittelt werden kann.

Es ist klar, dass wenn Physiker vielleicht in der Zukunft die Tension des Wasserdampfes bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd kennen wollten, ein Versuch nach der beschriebenen Methode viel länger ausgedehnt werden müsste. Bei einem Strom von 3 Litern in der Stunde betrug die gewogene Menge in 2 Monaten nicht mehr als ein Decimilli-

gramm. Um etwa 10 Milligramme zu erhalten würden 10 Jahre erforderlich sein. Für die Zwecke der Chemiker dürften die beiden mitgetheilten, übereinstimmenden Resultate vorläufig ausreichen.

Van der Plaats, welcher meinen früheren Versuchen mit Schwefelsäure vielleicht ein zu grosses Gewicht beilegt, hat in einer Anmerkung darauf hingewiesen, dass die Zahl der Versuche eine geringe sei, dass dieselben nur vorläufige seien und dass es besser gewesen wäre, den Luftstrom durch Druck hervorzubringen. Bei den angewandten Verbindungen ist es übrigens völlig gleichgültig, ob ein Luftstrom durch Druck oder durch Saugen hergestellt wird. Die Undichtigkeit der Verbindungsstellen erwies sich geringer als  $\frac{1}{10}$  Cubik-Millimeter während der Dauer eines Versuches. Die Versuche waren übrigens nach Zahl und Ausführung genügend um — wenigstens für jetzt — die Frage zu entscheiden, ob die Anwendung von Schwefelsäure zum Trocknen von Gasen bei gewöhnlichen Analysen einen merklichen Fehler bedingt.

Unsere Kenntniss des Verhaltens der drei wichtigsten Trocknungsmittel ist jetzt so vollständig, wie für die Gegenwart erforderlich.

Dibbits hat gezeigt\*), wie viel Feuchtigkeit von Chlorcalcium bei verschiedenen Temperaturen unabsorbirt bleibt. Er hat auch den Unterschied zwischen den von Schwefelsäure und von Phosphorpentoxyd unabsorbirt bleibenden Mengen festgestellt.

Ich habe früher gezeigt\*\*), dass Schwefelsäure annähernd ein Viertel Milligramm Feuchtigkeit in 100 Litern Luft zurücklässt.

Aus den vorstehenden Mittheilungen geht hervor, dass die durch Phosphorpentoxyd nicht absorbirte Feuchtigkeit — wenn überhaupt bestimmbar — etwa auf ein Viertel Milligramm in 10000 Litern geschätzt werden kann.

Cleveland, Ohio, U. S. A., im Mai 1887.

---

\*) Diese Zeitschrift **15**, 145 ff.

\*\*) Diese Zeitschrift **24**, 541.