

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XXII.

*I. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte niedrig siedender Körper; von Nik. von Klobukow.*

Stud. chem. an der technischen Hochschule zu München.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1–10.)

Im Laufe der letzten Jahre wurden, wie bekannt, zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte angegeben, welcher Umstand an und für sich hinreichend zeigt, dass diese, für den Chemiker so wichtige Operation sich allgemein in den chemischen Laboratorien Eingang verschafft. Andererseits aber beweisen die immer von neuem erscheinende Vorschläge, dass die bisherigen Verfahren nicht ausreichen, dass wir in der Bestimmung der Dampfdichte keine so gründlich ausgearbeitete Manipulation besitzen, wie z. B. die Elementaranalyse der organischen Körper.

Bekanntlich gründen sich sämtliche Verfahren zur Dampfdichtebestimmung auf directem Wege auf den drei Principien:

1) Princip der directen Wägung eines bestimmten Dampfvolumens: angegeben von Dumas.

2) Princip der Volumbestimmung des Dampfes aus der Menge der von ihm verdrängten Sperrflüssigkeit: angegeben von A. W. Hoffmann und allgemein als sogenanntes „Verdrängungs“- oder „Deplacirungs“-Verfahren bekannt.<sup>1)</sup> Hierzu lässt sich auch die zuerst von L. Pfaundler und dann von V. Meyer eingeführte Me-

1) Dieses Princip wird sehr häufig, aus mir unbekanntem Gründen, auch das „V. Meyer'sche Princip“ genannt und als ein von ihm herführendes angenommen.

thode der Anwendung von Luft (oder anderer Gase) als Sperrflüssigkeit anreihen.

3) Princip der Bestimmung der Dampfdichte „in Vacuo“: angegeben von A. W. Hoffmann. — Nach dem ersten und dritten Princip wurden, seit ihrer Angabe, zahlreiche Methoden ausgearbeitet, unter welchen ich nur auf die wichtigsten hinweisen will. So z. B. die Verfahren von H. Wichelhaus<sup>1)</sup>, Muir und Suguira<sup>2)</sup>, Pettersson und Eckstrand<sup>3)</sup>, Bell und Teed<sup>4)</sup>, Engler<sup>5)</sup>, Roscoe<sup>6)</sup>, Brühl<sup>7)</sup> u. s. w.

Viel weniger kann dies von dem zweiten Princip behauptet werden, dafür zeigt sich hier eine schrittweise Verbesserung der ursprünglich angegebenen Methode in Bezug auf Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung. Ein Blick auf die Methoden von V. Meyer für hohe und niedrige Temperaturen<sup>8)</sup> im Vergleiche mit denen von Frerichs<sup>9)</sup> und Watts<sup>10)</sup>, die in früheren Jahren angegeben wurden, wird dies genügend beweisen.<sup>11)</sup> Gerade umgekehrt verhält es sich aber bei den Methoden nach dem ersten und dritten Principe; man kann hier aufs deutlichste die interessante Thatsache beobachten, dass beinahe jede auf Vereinfachung der ursprünglichen Methoden zielende Modification ihr im bezug auf Genauigkeit und Präcision nachsteht. So z. B., um eine der letztangegebenen Methoden zu erwähnen,

---

1) H. Wichelhaus, Chem. Ber. 3. p. 166. 1870.

2) Muir und Suguira, l. c. 10. p. 1598. 1877.

3) Pettersson und Eckstrand, l. c. 13. p. 1185. 1880.

4) Bell und Teed, l. c. 13. p. 2007. 1880.

5) Engler, l. c. 9. p. 1419. 1876.

6) Roscoe, l. c. 11. p. 1196. 1878.

7) Brühl, l. c. 9. p. 1368. 1876.

8) V. Meyer, Chem. Ber. 9. p. 1216. 1876 und 10. p. 2068. 1877.

9) Frerichs, Lieb. Ann. 185. p. 199. 1877.

10) Watts, Laboratory 1. p. 225. 1877; Zeitschr. f. anal. Chem. 7. p. 82. 1868.

11) Dabei schliesse ich die Luftverdrängungsmethode von V. Meyer als eine nicht wissenschaftlich genaue aus der Betrachtung aus und verweise nur auf die Verfahren mit Anwendung von Quecksilber und des Wood'schen Metalles als Sperrflüssigkeiten.

die Abänderung des Dumas'schen Apparates von Pawlewski<sup>1)</sup>, durch welche in dieses musterhafte Verfahren eine Masse von Fehlerquellen eingeführt werden, und trotzdem die Ausführung dieser Methode kaum erleichtert wird.

Daher waren auch bis jetzt die ursprüngliche Dumas-Deville-Troost'sche und die Gay-Lussac-Hoffmann's die einzigen praktisch in den Laboratorien angewendeten Methoden.

Und in der That: ist das Endziel einer Dampfdichtebestimmung nur die Lösung der Frage über die Moleculargrösse einer chemischen Verbindung, so genügt offenbar:

a) für niedrige Temperaturen das einfachste der denkbaren „Vergleichungsverfahren“ von Landolt<sup>2)</sup>, oder die ihm ähnlichen von Pfaundler<sup>3)</sup> (nach Grabowski);

b) für hohe Temperaturen, das für solche Bestimmungen hinreichend genaue Verfahren der Luftverdrängung von V. Meyer<sup>4)</sup> anzuwenden.

Will man dagegen die Bestimmung der Dampfdichte für präzise wissenschaftliche Zwecke, also z. B. zum Studium der Dissociationserscheinungen und der damit verbundenen abnormen Dampfdichten, zur Constatirung der chemischen Reinheit einer Substanz u. s. w. anwenden, so gebraucht man natürlich nicht die leichter ausführbaren, sondern die genaueste von den existirenden Methoden. Deshalb ist jeder neue Vorschlag dann und nur dann berechtigt, wenn er eine Vereinfachung einer genauen aber schwierig auszuführenden Methode bezweckt, wobei die Genauigkeit nicht im geringsten beeinflusst wird; damit habe ich aber auch die Grundidee ausgesprochen, von welcher sich bei der Angabe meines Apparates, der auf dem „Verdrängungsprincipe“ beruht, ausgegangen bin, und ich kann nunmehr zur Beschreibung meines Verfahrens übergehen.

---

1) Pawlewski, Chem. Ber. 16. p. 1293. 1883.

2) Landolt, Chem. Ber. 5. p. 497. 1872.

3) Pfaundler, l. c. 5. p. 575. 1872.

4) V. Meyer, Chem. Ber. 11. p. 1867 u. 2253. 1878.

Ueber das Princip des Apparates kann ich mich sehr kurz fassen: es entspricht vollkommen dem eines Dilatometers oder sogenannten „Gewichtsthermometers“, wie es bis jetzt zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten angewendet wurde. Dieses Dilatometer besitzt eine ähnliche Form wie die in Fig. 1 abgebildete. Denken wir uns, es seien die Gewichte des Quecksilbers, welches der Apparat bei verschiedenen constanten Temperaturen  $t^0$ ,  $t^1$ ,  $t^2$  (sagen wir sogleich bei den Temperaturen der zu verwendenden Heizflüssigkeiten) fasst, so sind daraus offenbar auch die Volumina des Apparates bei den genannten Temperaturen bestimmt. Füllen wir dann unseren Apparat bei  $t^0$  mit Quecksilber und bringen gleichzeitig eine abgewogene Menge einer bei  $t^1$  verdampfenden Substanz hinein; erhitzen wir ferner den Apparat bis auf diese Temperatur  $t^1$ , so wird, infolge der Ausdehnung des Quecksilbers einerseits und der Dampfbildung andererseits, eine bestimmte Quantität  $Q$  des Quecksilbers herausfliessen, welches wir wägen. Diese zwei Wägungen geben uns aber unmittelbar das Volumen des Dampfes, denn wir kennen das Volum  $V_v$  des Apparates bei  $t^1$ ; kennen das Gewicht  $G_t$  des Quecksilbers bei  $t^0$ , mit welchem wir angefangen; wissen also, dass im Apparate bei  $t^1$  die Menge  $G_t - Q$  zurückgeblieben ist, welche einem Volumen  $V_q$  entspricht, folglich ist  $V_v - V_q = V_d =$  dem gesuchten Volumen des Dampfes.

Denken wir uns endlich, dass das gemessene Dampf-volumen sich unter dem während der Bestimmung herrschenden Barometerdrucke befindet, was durch eine später zu beschreibende Einrichtung erreicht wird, so geben uns die oben genannten zwei Wägungen und die Ablesung des Barometers alle Daten zur Bestimmung der Dampfdichte. Die Art und Weise, wie dies einfache Princip mittelst eines Apparates den ich, seinem Zwecke und seiner Gestalt entsprechend, als „Dampfdichtedilatometer“ benennen will, realisiert wurde, ist aus der Figur 2 und Folgenden zu ersehen. Die Figuren 2<sub>a</sub> und 2<sub>b</sub> stellen uns die Seiten- und vordere Ansicht des in  $\frac{1}{2}$  der wahren Grösse abgebildeten Apparates dar. Ein cylindrisches, dünn-

wandiges ( $\frac{1}{2}$  mm Wandstärke) Glasgefäß *a* von ca. 45—50 cm Inhalt ist oben verschlossen und geht unten in eine bis zur horizontalen Lage gebogene Röhre *b* (1 mm Wandstärke) über. Diese ist in der Hülse *h* des Stahlverschlusses *v* eingekittet. Ihre Fortsetzung bildet die capillare Röhre *c* ( $\frac{1}{2}$  mm im innern Durchmesser), deren oberes Ende horizontal gebogen und bei *m* glatt abgeschliffen ist. Der Verschluss *v*, dessen Durchschnitt nach der Axe *nn* in den Fig. 2, und Fig. 3 detaillirt abgebildet ist, besteht im wesentlichen aus drei Haupttheilen:

1) der schon erwähnten Hülse *h*, welche mit einem Vorsprunge *r* und einem Schraubengewinde versehen ist; 2) der Schraubenmutter *s*, welche das Verschliessen des Apparates besorgt; 3) dem mit der Capillaren *c* fest verbundenen und in der Schraubenmutter um die Axe *nn* drehbaren vorderen Theile, in welchem sich zwei Bohrungen befinden, von denen die eine längs der Axe *nn* verläuft und mit der Capillaren *c* direct communicirt, die andere zur ersten unter einem Winkel von  $45^\circ$  geneigt ist. Diese drei Haupttheile sind in der Fig. 3, behufs Deutlichkeit durch eigene Schraffirung angedeutet; daselbst sind die Bohrungen mittelst starker, schwarzer Linien gekennzeichnet.

Der konische Vorsprung *l* des Bolzens *f* gleitet in einer entsprechenden konischen Rinne der Schraubenmutter *s* und wird durch eine Ringfeder *w* an diese letztere fest angedrückt, wobei die Federkraft nach Belieben regulirt werden kann, was durch das Anziehen der kleinen Schraubenmutter *p* mittelst eines Schlüssels (siehe Fig. 4) bewerkstelligt wird. Der Bolzen *f*, welcher sich, wie auf den Figuren zu sehen, ziemlich weit in die Glasröhre *b* cylindrisch verlängert, ist selbstverständlich mit dem beweglichen vorderen Theile des Verschlusses fest verbunden, was durch eine Gegenmutter *i* mit quadratischem Einschnitte in leicht zu begreifender Weise bewerkstelligt wird. Durch die beschriebene Einrichtung des Stahlverschlusses, auf deren weitere Einzelheiten ich vorläufig nicht näher eingehen will, ist uns offenbar das Mittel in die Hand gegeben: durch Drehung des beweglichen vorderen Theiles des Apparates die capillare Röhre *c* in

eine solche Lage zu bringen, dass die Druckverhältnisse innerhalb und ausserhalb des Apparates ausgeglichen werden, ohne dabei das Volumen des ganzen Apparates zu ändern.

Die Bedingungen, bei welchen dieses Ausgleichen stattfindet, sind leicht zu ersehen: wären  $a$  und  $c$  zwei Röhren von gleichem Durchmesser, so müsste man das Niveau des Quecksilbers in beiden Röhren auf gleiche Höhe bringen; ist das aber nicht der Fall, und haben wir es, wie im Dampf-dichtedilatometer, mit einer weiten und einer capillaren Röhre zu thun, so muss durch genaue Messung ein und für alle mal der Einfluss der Capillardepression in  $c$  festgestellt werden.

Diese Grösse muss, da sie in demselben Sinne wie der äussere Barometerdruck bei  $m$  wirkt, zu der beobachteten Barometerhöhe addirt werden. Um etwaige Zweifel über den zuverlässigen Verschluss zu beseitigen, sei bemerkt, dass bei physikalischen Arbeiten eine Reihe von Apparaten angewendet werden, welche sogar für Gase wie Wasserstoff dicht sind; ausserdem muss dieser Verschluss ja nur quecksilberdicht sein. Dieses wird schon durch die capillar-depressiven Kräfte zwischen zwei auf  $\frac{1}{8} - \frac{1}{7}$  mm voneinander entfernte Eisenstücke erreicht, zudem arbeitet der Apparat nur unter gewöhnlichem Drucke. Ungeachtet dessen wurde mein Apparat, dessen sorgfältige und elegante Ausführung ich dem Geschieke des Hrn. Wiedemann<sup>1)</sup> zu verdanken habe, unter der Bedingung hergestellt, dass er bei einem Drucke von 2,5 Atmosphären quecksilberdicht sei, was auch in leichter Weise geschehen ist.

Was die Verkittung der Glas- und Metalltheile des Apparates anlangt, so will ich auch darüber einiges sagen. Die Theile der Röhren  $b$  und  $c$ , soweit sie in den Stahlverschluss eingekittet sind, werden mit Flusssäure geätzt, die geätzten Stellen mit Wasserglas bestrichen und, nachdem sie ausgetrocknet, mittelst einer Mischung von Bleiglätte mit Glycerin (in der Praxis oft unter dem Namen

---

1) Physikalisch-mechanisches Institut in München.

„Silberkitt“ bekannt) von der Consistenz eines dicken Breies, in die betreffenden Theile des Verschlusses eingekittet. Dieses Kittmittel, welches besonders für Apparate, welche bei hohen Temperaturen arbeiten sollen, empfohlen wurde, hat sich bei dem Gebrauche meines Apparates vorzüglich bewährt, da es ausserdem durch die angewendeten Heizflüssigkeiten in keiner Weise angegriffen wird. Andere gute Kittungsmittel, wie z. B. Schwefel mit Bimsstein, Wasserglas mit Kreide, Wasserglas mit Gyps u. dergl. mehr, sind, theils infolge ihrer Sprödigkeit, theils wegen ihrer Angreifbarkeit durch die Heizflüssigkeiten, für unseren Zweck nicht zu empfehlen. Es erübrigt noch, bei der Besprechung der mechanischen Details am Apparate, das Schmiermittel zu erwähnen, dessen ich mich mit grossem Erfolge bediente, um die gleitende Oberfläche des Bolzens  $f$ , sowie die Oberfläche des Schraubengewindes der Hülse  $h$  damit zu versehen. Als solches Schmiermittel gebrauchte ich fein pulverisirten weichen Graphit; es genügt, auf die mit Weingeist oder Metallack befeuchtete Oberfläche, mittelst eines Pinsels, etwas Graphitpulver aufzutragen, und die bestrichene Stelle austrocknen zu lassen. Das so aufgetragene Graphitpulver haftet, besonders an den sich reibenden Stellen, ungemein fest und verleiht ihnen einen eigenthümlichen Glanz und Politur; ausserdem hat sich aus directen Versuchen ergeben, dass zwischen solchen Oberflächen die capillardepressiven Kräfte noch grösser als wie beim gewöhnlichen Eisen sind.

Der Beschreibung des Apparates reihe ich die Operation der Füllung desselben mit Quecksilber unmittelbar an. Der auseinandergeschraubte Apparat wird durch die Oeffnung der Röhre  $b$  mit trockenem Quecksilber gefüllt, wobei, behufs der Entfernung der an den Wänden haftenden Luftblasen, die bekannte Durchführung einer kleinen Luftblase durch die ganze Oberfläche des Quecksilbers vorgenommen wird, wobei selbstverständlich die Oeffnung der Röhre  $b$  verschlossen sein muss. Alsdann legt man den Apparat so, dass das Gefäss  $a$  horizontal, die Röhre  $b$  vertical liegt, und schreitet zur zweiten Operation, der Verschraubung der Verschlusses. Der zuerst in die Röhre  $b$

hereindringende cylindrische Theil  $o$  des Bolzens  $f$  drückt auf das darin befindliche Quecksilber und bringt eine gewisse Menge desselben zum Ausfliessen; das dauert aber nur so lange, bis die Schraubenmutter in das Schraubengewinde eingegriffen hat: es fliesst weiter, infolge der Capillardepression zwischen den Schraubengewinden, kein Quecksilber aus, sondern das weitere Anziehen der Schraubenmutter treibt das Quecksilber durch die Bohrungen des Verschlusses weiter, bis es zum Ausfliessen bei der Mündung  $m$  der Capillare  $c$  gelangt. Dabei wird selbstverständlich durch das hinaufsteigende Quecksilber zuerst sämtliche Luft aus den damit gefüllten inneren Theilen des Verschlusses vertrieben, und so gelingt es, den Apparat vollständig mit Quecksilber zu füllen.

Aber nicht nur diesen Zweck verfolgte die Construction des Verschlusses; es beginnt nämlich das Ausfliessen des Quecksilbers aus der Mündung der Capillare  $c$  noch weit bevor die Schraubenmutter vollständig angezogen ist<sup>1)</sup>, und darin ist uns offenbar das Mittel in die Hand gegeben, einige Gramm Quecksilber vorrätzig zu halten, was, wie wir sehen werden, von grosser Wichtigkeit ist.

Zur Bequemlichkeit des Hin- und Hertragens des Apparates, namentlich aber für einige kathetometrische Messungen, die man an demselben vornehmen muss, kommt er auf ein Specieell zu diesem Zwecke eingerichtetes Gestell, welches in Fig. 6 abgebildet und wohl keiner weiteren Beschreibung bedarf; zu erwähnen ist nur, dass man das Gestell auch auf die Seite  $mno$  legen kann, wobei also der Apparat horizontal zu liegen kommt, wie das z. B. bei der Füllung mit Quecksilber nothwendig ist. Ein Gummiband  $g$  dient zur Befestigung des cylindrischen Gefässes  $a$  des Apparates an das Tragegestell.

Dem Heizgefässe musste ich eine von den bisher gebrachten Einrichtungen dieser Art abweichende Form geben

---

1) Diesen Zustand will ich in der Folge mit dem Ausdruck „halb verschraubt“ bezeichnen.

Der bewegliche Theil des Verschlusses, musste, behufs der oben erwähnten Einstellung der capillaren Röhre *c*, ausserhalb des Heizgefässes sich befinden, wobei ich nicht vergessen will, voranzuschicken, dass bei der Einstellung der Capillaren, welche weiter unten ausführlich beschrieben wird, wir das Gefäss *a* gar nicht zu sehen brauchen.

Die Fig. 8, 9—10 mögen die Einrichtung des Heizgefässes ersehen lassen. Das aus starkem Messingblech hergestellte cylindrische Gefäss ist oben mit einem starken breiten Rande *oo*, dem ein ebensolcher *kk* des Deckels *m* entspricht, und zwischen welchen (Rändern) ein Dichtungsring *g* aus geeignetem Material (z. B. Leder, Gummi, Carton u. s. w.) zu liegen kommt. Unten geht das Gefäss in ein schmäleres *sqrt*, von ca. 200 ccm Inhalt über, welches vollständig mit der Heizflüssigkeit gefüllt und durch directe Feuerung von unten erhitzt wird. Die einzige Oeffnung des Gefässes *vv* dient dazu, die Hülse *h* des Apparates durchzulassen, ist aber, wie zu sehen, breiter als diese letztere, was zum leichten Einbringen des Apparates von Bedeutung ist. Der gewölbte Deckel des Gefässes ist mit drei auf einer Richtung liegenden Oeffnungen *f*, *y*, *j* versehen, von denen die mittlere *f* zur Verbindung mit dem Kühler *k*, die beiden Seitenöffnungen *j* und *y* zum Einbringen der Thermometer *TT* dienen.

Auf dem Boden des breiten Theiles des Heizgefässes, liegt ein kleines Drahtgestell *LPR*, welches auf der Fig. 9 eigens abgebildet ist und auf welchem mittelst des Korkes *Q* der ganze Apparat zu liegen kommt, sodass er in der Oeffnung *vv* durchaus nicht eingehengt ist, und sie ihm nicht als Stütze dient. Der Verschluss der Oeffnung *vv* wird dadurch hergestellt, dass der breite Rand der Hülse *h* sich an die inneren Wandungen des Gefässes anlegt; auf dem aus der Oeffnung hervorragenden Theile dieser Hülse befindet sich ein Dichtungsring *w* von geeignetem Material und von solcher Dicke, dass, nachdem der Verschluss „vollständig“ verschraubt, die Schraubenmutter den genannten Dichtungsring fest an die Ränder der Oeffnung *vv* andrückt. Als Dichtungsring sind am besten, für beinahe jede Heiz-

flüssigkeit, mehrere aufeinander liegende Papierringe, denen sich von der Seite der Schraubenmutter ein solcher von Eisenblech anreihet. Speciell für Wasser als Heizflüssigkeit ist jedoch ein Gummiring zu empfehlen. Ein kleiner Einschnitt  $d$  in dem Rande der Hülse  $h$ , dem ein an die Wand des Gefässes angelötheter Stift  $d'$  entspricht, sorgt dafür, dass der Apparat auf keiner Weise aus seiner verticalen Lage kommt. Nachdem der Apparat in angedeuteter Weise in das Heizgefäss eingebracht ist, stellt man über ihn einen Mantel  $\alpha\beta\gamma\delta$  mit konischem Deckel, welcher unten Einschnitte für die Hülse  $h$ , sowie für die Drähte des Gestelles  $LPR$  besitzt; ebenso sind im Deckel des Mantels Oeffnungen  $y'$  und  $j'$  für die Thermometer, entsprechend den Oeffnungen  $y$  und  $j$  des Deckels  $m$ . Endlich befindet sich auf dem Deckel des Mantels eine Rinne  $DD$  angelöthet, durch welche die vom Kühler zurückkehrende Heizflüssigkeit beinahe bis zum Boden des Gefässes abfließt.

$xx$  ist eine runde, mit einem Ausschnitte versehene Platte aus starkem Eisenblech, die auf den Ring des das Heizgefäss tragenden Stativs aufgelegt ist und auf welche das letztere zu stehen kommt.  $iii.$  sind Klemmschrauben, deren Zahl vier bis sechs ist, und mittelst welcher die Dichtung des Deckels bewerkstelligt wird.

Was die Fläschchen anlangt, worin ich die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in den Apparat brachte, so beabsichtigte ich zuerst, ähnlich wie es Hr. V. Meyer machte, gekrümmter Fläschchen mich zu bedienen. Allein durch directe Versuche, die der Hr. Glasfabrikant J. Greiner, welcher die Glastheile für meinen Apparat anfertigte, in gefälligster Weise für mich angestellt, hat es sich erwiesen, dass solche Fläschchen gern in der Biegung des Apparates stecken bleiben; infolge dessen gaben wir den Fläschchen die Form der Fig. 5 Ein solches Fläschchen darf so dick sein, dass es dem inneren Durchmesser der Krümmung entspricht, ohne dass es beim Durchgang irgend ein Hinderniss findet.

Zur Ermittlung der Grösse solch eines Fläschchens beschreibt man mit dem Radius der mittleren Krümmung

bei  $b$  zwei Bögen:  $pno$  und  $pno$ , deren weiteste Entfernung  $= mn \Rightarrow$  dem inneren Durchmesser der Röhre  $b$  ist.

Ich bediente mich bei meinen Versuchen stets eines und desselben Fläschchens (etwa 2,7 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur fassend); wurde dasselbe durch die Substanz nicht völlig gefüllt, so geschah dieses durch Hineinbringen einer entsprechenden Menge von Quecksilber, welches Verfahren, wie bekannt, schon von verschiedenen Forschern gebraucht wurde. Der Grund dafür ist einfach der, dass bei sämtlichen Bestimmungen der Constanten für den Apparat, das Fläschchen denselben stets begleitet, wodurch die sonst in der Rechnung vorzunehmende, unerquickliche Correction für das Fläschchen wegfällt. Selbstverständlich ist man aber an die Erfüllung dieser Bedingung nicht gezwungen und kann beliebige Fläschchen, Eimerchen etc. anwenden, ja sogar die Substanz, falls sie fest ist, in Stückchen einführen, wobei jedoch jedesmal eine Correction unentbehrlich ist.<sup>1)</sup>

Ich wende mich nunmehr zur Beschreibung der einzelnen Manipulationen mit dem Apparate und zunächst zur:

#### Bestimmung der Constanten für den Apparat.

1. Bestimmung der Capillardepression  $\delta$ , für verschiedene Temperaturen. — Diese Operation ist die erste, welche am Apparate vorgenommen werden soll, und die einzige, bei welcher wir es mit Höhenmessungen zu thun haben. Zum Zwecke dieser Messung wird der Ballon  $a$  oben bei  $t$  (siehe Fig. 2<sub>a</sub> und Fig. 2<sub>b</sub>) mit einer kleinen capillaren Röhre versehen, welche später, nach Vollendung der Operation, zugeschmolzen wird. Man verschliesst diese Capillare mit einem Gummistöpsel, füllt den Apparat, wie oben angegeben, mit Quecksilber, befestigt ihn auf dem Tragegestelle, wie auf Fig. 6 zu sehen ist, und stellt ihn nun auf den Mess-

1) Das physikalisch-mechanische Institut von Böhm u. Wiedemann in München hat die Anfertigung und Lieferung meines „Dampfdichtedilatometers“ nebst allen dazu gehörigen Theilen: wie Tragegestell, Heizgefäß, Fläschchen etc. übernommen, wobei die dazu gehörigen Glas-theile in der „Fabrik für Präcisionsglasinstrumente“ von J. Greiner in München hergestellt werden.

tisch vor das Kathetometer. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat fest und senkrecht steht, lüftet man den Gummistöpsel und lässt das Quecksilber aus der Mündung der Capillaren (welche irgend wie, also z. B. senkrecht steht) frei herausfliessen.

Ist dies Herausfliessen vollendet, so wird die Niveaudifferenz des Quecksilbers in *a* und *c* gemessen. Zur Controle wiederholt man das Verfahren einige mal und bei verschiedenen Stellungen der Röhre *c*, wobei natürlich gleiche Zahlen sich ergeben müssen. So kann man z. B., indem man die Capillare *c* im Anfange senkrecht eingestellt hatte, durch allmähliches Neigen derselben immer eine weitere Portion des Quecksilbers zum Herausfliessen bringen und 10 bis 15 Messungen rasch hintereinander ausführen, bis endlich das Niveau des Quecksilbers im Gefässe *a* das untere Ende des cylindrischen Theiles erreicht hat. So geschieht die Messung der Capillardepression bei gewöhnlicher Temperatur; von grösserer Bedeutung ist die Messung bei höheren Temperaturen, welche in folgender einfachen Weise bewerkstelligt wird. Der Apparat kommt in ein Sandbad, welches sich in einem von Blech hergestellten Kasten befindet, dessen Dimensionen und Form nahezu denen des unteren Theiles des Heizgefässes entsprechen, dessen Höhe jedoch nur halb so hoch wie die des letzteren ist, sodass etwa ein Dritttheil des cylindrischen Gefässes *a* aus den Rändern des Sandbades hervorragt. Der Apparat wird, wie früher angegeben, gefüllt (wobei die Capillare bei *t* mittelst eines Gummistöpsels verschlossen), in das Sandbad hineingebracht, letzteres bis zum Rand mit Sand gefüllt und der aus dem Sandbade hervorragende Theil des Glasballons *a* mit Filz umgeben. Das so montirte Sandbad kommt auf die Eisenplatte *xx* (siehe Fig. 8 und Fig. 10) und wird nun allmählich bis 200° erhitzt. Ist diese Temperatur erreicht, und zeigt das Thermometer in den oberen und unteren Sandschichten gleiche Temperatur, so entfernt man den Filz, öffnet die Capillare bei *t*, lässt das Quecksilber frei aus der Mündung der Röhre *c* herausfliessen u. s. w., kurzum man macht die Messung genau so wie die früher beschriebene, mit dem Unterschiede, dass

wir nicht so viele Messungen hintereinander ausführen können, da nur, wie gesagt, ein Drittheil des Gefässes *a* sichtbar, resp. der Messung zugänglich ist. Während der Abkühlung des Sandbades, welche, wie bekannt, nur höchst langsam vor sich geht, können noch beliebig viele Messungen für Zwischentemperaturen angestellt werden, wobei von Zeit zu Zeit das herausfliessende Quecksilber durch Zugiessen eines solchen durch die Capillare bei *t* ersetzt wird. Dass die dabei erhaltenen Zahlen nicht bedeutend voneinander differiren, ist vorauszusehen. Ich führe als Beispiel die Werthe von  $\delta_t$  für den Apparat, mit welchen ich gearbeitet habe, an:

Temperatur	Capillardepression
<i>t</i> = gew. Temp. = 17—20° C.	$\delta_t = 8,35$ mm
<i>t</i> = 100° C. . . . .	$\delta_t = 8,91$ „
<i>t</i> = 150 „ . . . . .	$\delta_t = 9,25$ „
<i>t</i> = 200 „ . . . . .	$\delta_t = 9,36$ „

Da die Einrichtung des Sandbades uns ermöglicht, die Messung bei genau denselben Bedingungen vorzunehmen, wie wenn der Apparat sich im Dampfe einer Heizflüssigkeit befände, so können die gewonnenen Zahlen auf eine höchste Genauigkeit Anspruch machen, was durch Berechnung aus den für diesen Zweck existirenden Formeln niemals erreicht werden könnte. Was die Ablesung der Niveaus betrifft, so ist man berechtigt, in der Röhre *a* den oberen Theil des Meniscus, in der Röhre *c* den mittleren Theil desselben abzulesen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht unterlassen, auf einen Umstand hinzuweisen, durch den man leicht irre geführt werden kann; es kommt nämlich der Fall vor, dass der Quecksilberfaden in der Capillare, nach Beendigung des Ausfliessens, nicht unmittelbar an der Mündung *m* derselben abbricht, sondern in einiger Entfernung von derselben sich einstellt, sodass man glauben kann, es sei zu viel herausgeflossen. Allein der Versuch wird, bei denselben Bedingungen, immer dasselbe zeigen, weil diese Abnormität, als Folge der zu grossen Capillardepression im Schnabel der Capil-

laren, falls die Oeffnung derselben zu eng ist, stets stattfindet. Mit der Bestimmung der Capillardepression wird zugleich eine weitere Operation vorgenommen, nämlich die:

2. Anfertigung einer Tabelle, mittelst welcher man nach der Menge des aus dem Apparate herausgeflossenen Quecksilbers direct die entsprechende Einstellung der Capillaren in die „Normale Lage“ ablesen kann, welche Einstellung mit Hilfe eines getheilten Kreisbogens bewerkstelligt wird. Unter „Normaler Lage“ der Capillarenröhre  $c$  für eine gewisse Temperatur  $t^0$  versteht man diejenige, bei welcher das Niveau des Quecksilbers in  $a$  und  $c$  auf gleicher Höhe sich befindet; haben wir unsere Capillare in diese Lage gebracht, so bleibt uns nur bei der Ausführung der Berechnung zu der während des Versuches gemessenen Barometerhöhe die der Temperatur  $t^0$  entsprechende Capillardepression  $\delta_t$  zu addiren, von dieser Summe die der Temperatur  $t^0$  entsprechende Spannkraft des Quecksilberdampfes  $\sigma_t$  zu subtrahiren, um den Druck zu ermitteln, unter welchem sich das betreffende Dampfvolumen befindet.

Die Herstellung der genannten empirischen Tabelle geschieht am zweckmässigsten in folgender Weise. An die Capillare bei  $t$  wird ein kleiner Gummischlauch mit Quetschhahn angebracht, der Apparat mit Quecksilber gefüllt und vor dem Kathetometer aufgestellt, dabei die Capillare  $c$  in die senkrechte Stellung gebracht und unter der Mündung  $m$  derselben ein graduirter Messcylinder angebracht, der zur Aufnahme des herausfliessenden Quecksilbers dient.

Man öffnet alsdann den Quetschhahn und bringt, durch Hineinblasen mittelst des Schlauches, eine beliebige Portion des Quecksilbers zum Ausfliessen, wonach der Quetschhahn wieder geschlossen wird. Wir haben so denselben Fall, als ob eine gewisse Menge von Dampf sich im Apparate gebildet hätte und infolge dessen eine bestimmte Quantität von Quecksilber verdrängt wurde; diese Menge notiren wir uns und bringen alsdann<sup>1)</sup> durch Drehung die Capillare in die „Normale Lage“, wobei noch Quecksilber ausfliesst, welches

1) Mit Zuhülfenahme des Kathetometers.

in demselben Messcylinder aufgefangen wird. Nun beobachtet man auf einem beliebig eingetheilten Halbkreise, der hinter der Capillare angebracht wird, den Theilstrich, welcher der Lage der Capillare entspricht, und notirt sich diese Beobachtung neben der erstgenannten. Alsdann beginnt das Spiel von neuem: man bringt die Capillare wieder in die senkrechte Lage, bringt durch Einblasen von Luft eine weitere Portion von Quecksilber zum Ausfliessen u. s. w. Es genügen fünf bis zehn solche Beobachtungen, um durch Interpolation beliebig viele Zahlen für die Tabelle zu gewinnen. Wir erhalten dadurch etwa folgende Tabelle:

Cubikcentimeter des bei senkrechter Stellung der Capillaren heraus- geflossenen Quecksilbers: (Folgen Zahlen)	Stelle die Capillare auf den und den Theilstrich, um sie in die „Normale Lage“ zu bringen: (Folgen Zahlen)
---	--

Selbstverständlich kann nach dieser Tabelle die Einstellung der Capillaren mit dem höchsten Grade der Genauigkeit ausgeführt werden — ebenso als wenn wir das Gefäss  $a$  vor unseren Augen hätten. Ausserdem gibt das Auffangen des Quecksilbers in einen graduirten Cylinder ein bequemes Mittel, um uns zu überzeugen, ob sich im Apparate, dessen Volumen wir kennen, die zulässige Menge von Dampf gebildet oder diese Grenze überschritten, was dann der Fall ist, wenn das Niveau des Quecksilbers sich schon in der Krümmung der Röhre  $b$  befindet.

3. Bestimmung des Gewichtes des Quecksilbers im Apparate bei verschiedenen constanten Temperaturen. — Als solche constante Temperaturen gelten, wie schon oben erwähnt wurde, die der anzuwendenden Heizflüssigkeiten, zu ihnen gesellt sich ausserdem eine weitere, der Nullpunkt, bei welchem ebenfalls das Gewicht des Quecksilbers im Apparate bestimmt werden soll. Die Füllung des Apparates bei  $0^{\circ}$  geschieht in der einfachen Weise, dass man den mit abgekühltem, trockenem Quecksilber gefüllten Apparat, in welchem das ebenfalls mit Quecksilber gefüllte Fläschchen sich befindet, „halbverschraubt“ im zerstoßenen Eise ca. eine Stunde stehen lässt; alsdann wird.

der Apparat im Eise selbst „vollständig“ verschraubt, rasch herausgenommen, über einem Gefässe von grösseren Dimensionen entleert und das Quecksilber auf einer grösseren chemischen Wage bis auf Centigramme genau gewogen. Was die Bestimmung der Gewichte des Quecksilbers bei allen übrigen Temperaturen anbelangt, so geschehen sie alle nach demselben Schema wie die eigentliche Bestimmung der Dampfdichte, d. h. der mit Quecksilber gefüllte Apparat wird in das Heizgefäss nach den angedeuteten Regeln hineingebracht und bis zur constanten Temperatur im Dampfe der Heizflüssigkeit erhitzt, wobei infolge der Erwärmung ein Theil des Quecksilbers aus der Capillare *c* ausfliesst. Nun lässt man alles langsam erkalten, entleert den Apparat wie früher und wägt das (in ihm zurückgebliebene) Quecksilber bis auf Centigramme genau. Bei sämtlichen Füllungen des Apparates mit Quecksilber ist darauf zu achten, dass dasselbe vollkommen von Luft befreit sei. Um das zu erreichen, bediente ich mich stets folgenden Verfahrens.

Man bringt in den Apparat soviel trockenes Quecksilber, dass das Gefäss *a* bis zur Krümmung der Röhre *b* damit gefüllt ist, alsdann wird der Apparat in einem Sandbade bis auf 200° erhitzt, wobei nur der mit Quecksilber gefüllte Theil in Sand zu stehen kommt, die Röhre *b* dagegen aus demselben hervorragt. Nach einstündigem Erhitzen bringt man das Sandbad mit Apparat noch heiss unter die Luftpumpe und lässt nach dem Auspumpen das Ganze bis zum Abkühlen darin stehen.<sup>1)</sup> Diese scheinbar mühsame Operation ist jedoch nicht genug zu empfehlen, denn sogar Spuren von Luft, welche bei gewöhnlicher Temperatur kaum zu bemerken sind, beeinträchtigen bei höheren und hohen Temperaturen die Resultate beträchtlich.

Ich bemerke hierbei, dass auch ein wirkliches Auskochen des Quecksilbers im Apparate, wobei letzterer, wie beschrieben, in das Sandbad zu stehen kommt, vorgenommen werden kann; allein das Austreiben der Luft ist nach dem beschriebenen Verfahren so vollständig, dass die Operation des

1) Dabei ist das Quecksilber so gut wie ausgekocht zu betrachten.

eigentlichen Auskochens entbehrlich wird. Bis jetzt bin ich stillschweigend über den Umstand hinweggegangen, dass beim Erhitzen nicht der ganze Apparat in den Dämpfen der Heizflüssigkeit sich befindet, sondern dass das im beweglichen Theile des Verschlusses enthaltene Quecksilber sich ausserhalb des Heizgefässes und bei einer unbestimmten Temperatur sich befindet. Dieser Umstand wäre allerdings als schwache Seite des sonst in allen Punkten streng genauen Verfahrens zu bezeichnen. Allein es ist leicht zu beweisen, dass dieser Zweifel völlig unbegründet ist. Bedenken wir, dass das Gewicht des Quecksilbers im erwähnten Theile nur etwa  $\frac{1}{200}$  des Gesamtgewichts des Quecksilbers im Apparate ausmacht; dass ausserdem von diesem geringen Theile beinahe die Hälfte (nämlich die Menge, welche sich innerhalb des Verschlusses befindet und durch Wärmefortpflanzung auf der Temperatur der Heizflüssigkeit erhalten wird), ausser Betracht fällt, so ist es wohl begreiflich, dass der Fehler so klein ist, dass er kaum auf die fünften Decimalen der Rechnung einen Einfluss haben kann.

Wie schon erwähnt, geschehen sämtliche Wägungen des Quecksilbers bis auf Centigramme genau und stets unabhängig vom Apparate in einem geeigneten Wägungsglase. Ich brauche nicht zu bemerken, dass die Correctionen der Thermometer und Gewichtssätze ebenfalls Gegenstand der vorbereitenden Arbeit ausmachen. Bezüglich der Zeit, die zur Ausführung dieser lange zu besprechenden, aber sehr einfachen Operationen erforderlich ist, bemerke ich aus eigener Erfahrung, dass sie im ganzen kaum 10—15 Arbeitsstunden überschreitet.

Beschreibung der Ausführung einer Dampfdichtebestimmung mit dem „Dampfdichtedilatometer“.

Diese Operation, welche, wie schon früher erwähnt, zwei Wägungen und einige Beobachtungen erforderlich macht und, inclusive aller Vorbereitungen, in der Zeit von 1—1 $\frac{1}{2}$  Stunde bequem erledigt werden kann, geschieht in folgender Weise. Der Apparat wird nach den angegebenen Regeln mit Quecksilber, beinahe bis an die

Mündung der Hülse gefüllt; das Fläschchen mit der abgewogenen Menge Substanz in die Oeffnung hereingedrückt, letztere mit dem Finger verschlossen, wobei das überflüssige Quecksilber herausfließt. Durch geeignetes Neigen steigt dann des Fläschchen in den Ballon *a*; man entfernt den verschliessenden Finger, nachdem der Apparat wieder in die horizontale Lage gebracht, und überzeugt sich, ob mit dem Fläschchen keine Luftblase in das Quecksilber des Gefässes *a* mitgerissen wurde. Hierauf wird das auseinander genommene Heizgefäss horizontal, mit der Oeffnung *vv* nach oben, auf den Arbeitstisch gelegt; die eine Hand bringt den mit der Korkunterlage versehenen Apparat, in geeigneter Lage, in dasselbe hinein; mittelst der anderen Hand wird auf das hervorragende Ende der Hülse der Dichtungsring *w* angebracht, alsdann der Apparat „halb verschraubt“ und das Heizgefäss aufrecht auf seiner Unterlage *xx* hingestellt. So montirt, wird das ganze einige Zeit sich selbst überlassen, damit das Quecksilber im Apparate die Temperatur des Ortes, welche an einem in das Heizgefäss hineingehängten genauen Thermometer abgelesen wird, und welche ich als „Anfangstemperatur“  $\tau$  in der Folge bezeichnen will, annimmt. Durch Beobachtung des Quecksilberfadens in der capillaren Röhre *c* ist es leicht zu bestimmen, ob der Apparat die genannte Zimmertemperatur erreicht hat.<sup>1)</sup>

Alsdann wird der Apparat „vollständig“ verschraubt<sup>2)</sup> und die Capillare *c* in die senkrechte Stellung gebracht; alsdann bringt man unter die Mündung der letzteren eine unter dem Winkel von  $120^\circ$  gebrachte Röhre *S* (s. Fig. 10) mittelst welcher das aus dem Apparate ausfliessende Quecksilber in den graduirten Cylinder *G* fließt. Es wird dann der Mantel  $\alpha\beta\gamma\delta$  in geeignete Lage gebracht, der Deckel mit dem Dichtungsringe aufgesetzt und die Klemmschrauben angezogen. Durch die mittlere Oeffnung *f* des Deckels wird

1) Ich machte am liebsten die genannten Vorbereitungen am Schlusse des Tages, sodass, beim Beginne der Arbeiten am nächsten Tage, ich direct mit der nächst zu beschreibenden Operation anfangen konnte.

2) Die „vollständige“ Verschraubung erkennt man an der Lage eines kleinen Zeichens, welches auf der Schraubenmutter angebracht ist.

die abgemessene Menge der Heizflüssigkeit hineingegossen und dann diese Oeffnung, vermittelst des Vorstosses  $V$ , mit dem Kühler  $K$  in Verbindung gebracht; endlich werden die Thermometer  $TT$  in den für sie bestimmten Oeffnungen befestigt, und es wird mit dem Erhitzen begonnen, gleichzeitig ein kleiner Schirm  $H$  zwischen dem Apparate und dem graduirten Cylinder hingestellt. Von jetzt bis zur vollständigen Vergasung der Substanz ist die Anwesenheit des Experimentators kaum nothwendig. Anfangs fliesst das Quecksilber tropfenweise aus der Mündung der Capillare  $C$  aus; ist der Siedepunkt der Substanz erreicht, so wird dies Herausfliessen ein lebhafteres, zuweilen in Form eines kleinen Strahles, endlich, wenn die Substanz verdampft, hört das Herausfliessen auf. — Nun umhüllt man das Heizgefäss mit einem Filzmantel, macht die Flamme möglichst gross und lässt die Heizflüssigkeit etwa 15 Minuten lang lebhaft sieden.<sup>1)</sup> Fliesst aus der Capillaren kein Quecksilber mehr aus, so ist die Dampfbildung vollendet; wir lesen am graduirten Cylinder das Volumen des herausgeflossenen Quecksilbers ab und suchen in unserer Tabelle die entsprechende Theilung der angefertigten Papierscheibe, auf welche man die Capillare einstellen muss, damit sie in die „Normale Lage“ kommt, wonach der Theilkreis angebracht wird und die Einstellung selbst geschieht. Man lässt den Apparat mit der neuen Stellung der Capillaren nicht länger als zehn Minuten stehen; das, bei der erwähnten Drehung der Capillaren, noch herausgeflossene Quecksilber wird wie früher in dem graduirten Cylinder aufgefangen und, nachdem es in ein geeignetes Gefäss übergossen, bis auf Centigramme genau gewogen. Gleichzeitig wird bei der Einstellung der Capillaren in ihre letztere Lage der herrschende Barometerdruck abgelesen, sowie durch Ablesung der Thermometer<sup>2)</sup> im Dampfe constatirt, ob sich etwa die Temperatur des Dampfes der Heizflüssigkeit durch irgend eine Ursache geändert hat.

1) Bei den Arbeiten mit Anilin wurde auch der Deckel des Gefässes mit Filz bedeckt.

2) Das eine von ihnen befindet sich im oberen, das andere im unteren Theile des mit Dampf erfüllten Raumes des Heizgefässes.

Damit sind alle Beobachtungen für die Bestimmung der Dampfdichte vollendet. Man befreit den Apparat vom Filzmantel und lässt ihn langsam abkühlen, wobei, infolge der Condensation des Dampfes, in den Apparat an Stelle dessen Luft eintreten wird; falls die Heizflüssigkeit vor Feuchtigkeit geschützt werden soll, wie z. B. das bei Anwendung von absolutem Alkohol der Fall ist, wird das offene Ende des Kühlers mit einer Chlorcalciumröhre verbunden. Nach der Abkühlung wird der Apparat auseinander genommen, wobei man den umgekehrten Weg wie bei seiner Zusammenstellung einschlägt. Die Heizflüssigkeit wird in das für sie bestimmte Gefäß ausgegossen und der Apparat zu einer neuen Dampfdichtebestimmung hergerichtet.

Das beschriebene Verfahren bleibt unter allen Umständen dasselbe.

Was die Heizflüssigkeiten anlangt, so gebrauchte ich die allgemein zu diesem Zwecke verwendete und von A. W. Hofmann eingeführten, Wasser und Anilin<sup>1)</sup>, zu denen ich noch nach dem Beispiele von V. Meyer, das Xylol<sup>2)</sup> und endlich für sehr niedrig siedende Körper (Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) absoluten Alkohol<sup>3)</sup> mit sehr gutem Erfolge angewendet.

Der absolute Alkohol hat sich bei vielen Versuchen, die ich damit angestellt habe, so gut bewährt, dass ich seine Anwendung als Heizflüssigkeit nur empfehlen kann, dabei möchte ich nur auf einige Bedingungen aufmerksam machen, deren Erfüllung sich aus der Erfahrung als nothwendig erwiesen hat. Der absolute Alkohol wird über Aetzkalk in Stücken aufbewahrt, ebenso wie dies bei der Wasserbefreiung desselben nach dem Verfahren von Mendelejeff geschieht; ausserdem ist es gut, in das Heizgefäß, und zwar auf dem Dache des Mantels, einige Stücke Aetzkalk zu bringen. Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so ist es geradezu zu bewundern, wie man stundenlang eine vollkommen constante Temperatur unterhalten kann.

1) Siedepunkt 180—181°.

2) Siedepunkt 136—137°.

3) Siedepunkt 77,5—78°.

Die Füllung des Fläschchens wurde bei flüssigen Substanzen auf folgende Weise ausgeführt.

Das ausgetrocknete Fläschchen, in welches man unter Umständen neben der Substanz eine bekannte Menge von Quecksilber bringt, wird mit Filtrirpapier umgeben, dann mit der betreffenden Substanz gefüllt und sofort mit dem Stöpsel verschlossen. Alsdann ergreift man es mit einer Pincette und entfernt mittelst Filtrirpapier die etwa noch anhängende Flüssigkeit; nun wird das Fläschchen gewogen und nach der Wägung sofort in den Apparat nach den angedeuteten Regeln hineingebracht. Das Umwickeln mit Papier ist namentlich bei niedrig siedenden Flüssigkeiten nothwendig, damit diese nicht durch die Handwärme verdampfen, wodurch bei der später eingetretenen Abkühlung des Fläschchens die Entstehung von Luftblasen in der Flüssigkeit bedingt ist.

Die mit Sorgfalt rein hergestellten Flüssigkeiten, die mir zur Bestimmung der Dampfdichte dienten, wurden in Glashüllen von der Form Fig. 7 aufbewahrt. Zum Herausgiessen der Flüssigkeit werden beide zugeschmolzene Enden abgebrochen, und nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit, was sehr bequem und tropfenweise geschieht, sofort wieder zugeschmolzen, sodass die Substanz kaum mit Luft in Berührung kommt.

Feste Körper, welche schmelzen, ohne sich dabei zu verflüchtigen, werden im Fläschchen selbst geschmolzen; man bringt es zu diesem Zweck in ein Sandbad von geeigneter Temperatur; beabsichtigt man einen Theil des Fläschchens mit Quecksilber zu füllen, so wird dieses zunächst in das Fläschchen hineingebracht und die Substanz im Fläschchen über dem Quecksilber geschmolzen. In beiden Fällen ist der Stöpsel des Fläschchens, noch während die Substanz halb geschmolzen ist, hineinzupressen. Feste Körper, welche nicht schmelzen ohne sich dabei zu verflüchtigen, können in ein abgewogenes Stückchen Bleipapier eingewickelt und dann in demselben fest zusammengedrückt werden, wonach die so eingewickelte Substanz in das Fläschchen hineingeschoben, gewogen und der frei gebliebene Raum im Fläschchen mit

Quecksilber erfüllt wird. Dieses letzte Verfahren habe ich auch, anstatt des Einschmelzens, beim Oxalsäuremethyläther angewendet und sehr bequem gefunden, da man dabei sicher sein kann, dass die Luft aus den Zwischenräumen der porösen Substanz vollkommen entfernt ist. — Jedenfalls ist ein solches Verfahren sicherer als das von einigen Experimentatoren angewendete und vorgeschlagene Eindringen der Substanz in das Fläschchen. — Nachtheilig wäre dabei vielleicht die durch das Hineinbringen von Blei entstehende Verunreinigung des Quecksilbers, welche letztere übrigens nur sehr gering sein kann.

Die Reinigung des „Dampfdichtedilatometers“, welche unbedingt vor jeder neuen Dampfdichtebestimmung vorgenommen werden soll, wird auf folgende Weise bewerkstelligt. Die Oeffnung der Glasröhre *b* wird mittelst eines Gummistöpsels, durch welchen eine kleine, rechtwinklig gebogene, Glasröhre hindurchgeht, verschlossen; durch diese Röhre wird der Apparat unter der Luftpumpe mit der Waschflüssigkeit gefüllt und ebenso diese letztere daraus entfernt. Ferner wird die Stahlhülse, um jede Berührung mit Säuren und dergleichen zu vermeiden, mit einem Gummiüberzug versehen. Von den Metalltheilen des Apparates bedarf die Hülse natürlich keiner Reinigung, wohl aber müssen von Zeit zu Zeit die sich reibenden Oberflächen des Verschlusses mit Graphitpulver versehen werden.

Zum Auswaschen wurde concentrirte Salpetersäure und Wasser angewendet; zum Schlusse wird einmal mit absolutem Alkohol ausgepült, wodurch ein schnelleres Trocknen des Apparates<sup>1)</sup> erreicht wird.

Das Gesagte möge genügen, um die praktischen Manipulationen mit dem Apparate als hinreichend erklärt zu betrachten, und ich wende mich nunmehr zur:

#### Berechnung der Resultate.

Die Berechnung der Dampfdichte aus den Versuchsbeobachtungen geschieht nach der einfachen Formel:

1) Durchs Saugen von warmer Luft durch den sich im Trockenschranke befindlichen Apparat.

$$DD = \frac{m}{V} \cdot \frac{760(1 + 0,003\ 665 \cdot t)}{0,001\ 292\ 8} \cdot \frac{1}{b_0 + \delta_t - \sigma_t},$$

wo:

$m$  das Gewicht der angewendeten Substanz in Grammen,

$t$  die Temperatur des Dampfes der Heizflüssigkeit,

$v_t$  das Volumen des Dampfes bei  $t^\circ$  in Cubikcentimetern

$b_0$  der auf  $0^\circ$  reducirte Barometerstand während des Versuches in Millimetern,

$\delta_t$  die der Temperatur  $t$  entsprechende Capillardepresion in Millimetern,

$\sigma_t$  die Spannkraft des Quecksilberdampfes für die Temperatur  $t$  in Millimetern,

0,003 665 der Ausdehnungscoëfficient der trockenen Luft,

0,001 292 8 die Dichtigkeit der trockenen Luft bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck bedeuten.

Diese Formel, deren einfache Ableitung ich wohl nicht auszuführen brauche, enthält sämtliche Correctionen und ist daher auch die einzige, die für das Verfahren angegeben werden kann. Es erübrigt mir nur, die Berechnung von  $v_t$ , d. h. des Volumens des Dampfes bei  $t^\circ$  näher zu besprechen, da die übrigen Glieder der Formel nur eine mechanische Rechnung erfordern.

Zur Bestimmung des Volumens des Dampfes ist, wie oben erwähnt, die Kenntniss der Menge des Quecksilbers erforderlich, welche anfangs im Apparate enthalten ist. Diese Bestimmung kann aber offenbar durch directe Wägung nicht ausgeführt werden, weil ja der Apparat dabei schon in das Heizgefäß eingebracht, resp. fest damit verbunden ist; sie wird nunmehr rechnerisch, und zwar viel genauer, als durch unmittelbare Wägung, ausgeführt. Da wir stets als Anfangstemperatur  $r$  die Zimmertemperatur nehmen, so genügt es offenbar, das Gewicht des Quecksilbers im Apparate bei  $0^\circ$  und bei einer weiteren constanten Temperatur  $t$  (also z. B. bei der Temperatur des siedenden Wassers) zu kennen, um aus diesen Daten einen Ausdruck abzuleiten, der uns das Gewicht des Quecksilbers im Apparate für jede beliebige, zwischen  $0^\circ$  und  $t^\circ$  liegende Temperatur unmittelbar gibt. Bezeichnen wir mit

$G_0$  und  $G_t$  die Gewichte des Quecksilbers im Apparate bei  $0^\circ$  und bei  $t^\circ$ , so lautet der oben genannte Ausdruck:

$$G_r = G_0 - \frac{G_0 - G_t}{t} \cdot \tau$$

gleich dem Gewichte des Quecksilbers im Apparate für die Anfangstemperatur  $\tau$ .<sup>1)</sup> Dabei ist aber nur der mehrfach erwähnte Umstand nicht zu vergessen, dass bei sämtlichen Bestimmungen der Gewichte des Quecksilbers das Fläschchen sich im Apparate befindet und also ebenfalls mit Quecksilber gefüllt gedacht werden soll.

Haben wir nun, wie das bei der Bestimmung der Dampfdichte der Fall ist, im Fläschchen eine gewisse Menge Substanz, so muss aus dem Gewichte  $G_r$  diejenige Menge von Quecksilber subtrahirt werden, welcher der eingeführten Substanzmenge entspricht; dies ist aber ohne Schwierigkeit auszuführen. Denn in der That: wir kennen einerseits das Gewicht  $Q_f$  des Quecksilbers, welches das Fläschchen fasst, und andererseits die Menge des Quecksilbers, welches im Fläschchen neben der Substanz enthalten ist,  $Q_s$ ; folglich ist die Differenz der beiden Grössen  $Q_f$  und  $Q_s$  der gesuchte Subtrahend der Grösse  $G_r$ .

Haben wir nun das „Anfangsgewicht“ des Quecksilbers im Apparate, die Menge des durch die Bildung des Dampfes aus dem Apparate verdrängten Quecksilber  $G_t$  sowie das bekannte Volumen  $V_a$  des Apparates bei der Temperatur  $t$  der Heizflüssigkeit, so findet man ohne weiteres das gesuchte Volumen  $V_t$  des Dampfes.

Es möge folgendes Beispiel (Abschrift vom Versuchshefte) die Art der Berechnung der Dampfdichte aus den Versuchszahlen näher auseinandersetzen.

---

1) Für den Apparat, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, war der Werth von  $G_r$ :

$$G_r = 790,3024 - 0,1477 \tau; \text{ wobei } \begin{cases} G_0 = 790,3024 \\ G_t = 775,7643 \dots (t = 98,4^\circ). \end{cases}$$

## Beispiel.

## Versuch Nr. 9.

Substanz, deren Dampfdichte zu bestimmen ist: Aethyl-  
alkohol  $C_2H_6O = 46$ .

Ihre Dampfdichte  $\left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet } 1,5939, \\ \text{gefunden } 1,6072. \end{array} \right.$

Heizflüssigkeit: Wasser.

## I. Beobachtungen.

Barometer bei  $17^\circ = b = 720,5$  mm,

Barometer bei  $0^\circ = b_0 = 718,38$  mm,

„Anfangstemperatur“ =  $\tau = 17,2^\circ$ ,

Temperatur des Dampfes =  $t = 98,43$ .

## II. Wägungen.

Substanz + Fläschch. + Quecksilb. + Uhr glas =  $\alpha = 7,3668$ ,

Fläschch. + Quecksilb. + Uhr glas =  $\beta = 7,3218$ ,

Fläschchen + Uhr glas =  $\gamma = 5,9147$ .

Daraus:  $m = \alpha - \beta = 0,0450$ ;  $Q_s = \beta - \gamma = 1,4071$ .

Bei  $t^\circ$  herausgefloss. Quecksilb. + Wägungsglas =  $\eta = 453,281$ ,

Wägungsglas allein =  $\zeta = 30,631$ .

Daraus:  $Gt = \eta - \zeta = 422,650$ .

## III. Constante Zahlen für den Versuch.

$\delta_t$  = Capillardepression bei  $t^\circ = 8,9$  mm,

$\sigma_t$  = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei  $t^\circ = 0,72$  mm,

$Q_f$  = Gewicht des Quecksilbers, welches das Fläschchen  
bei gewöhnlicher Temperatur fasst, =  $2,577$  g,

$G_\tau$  = Anfangsgewicht des Quecksilbers im Apparate für  
die Temperatur  $\tau = 787,763$  g,

$V_a$  = Volumen des Apparates bei  $t^\circ = 58,096$  ccm.

## IV. Berechnungen.

Anfangen mit der Menge von Quecksilber:  $787,763$  g,  
vermindert um die Grösse:  $Q_f - Q_s = 2,5770 - 1,4071 = 1,1699$  g,  
also mit  $787,763 - 1,1699 = 786,5931$  g Quecksilber.

Bei  $t^\circ$  ist aus dem Apparate das Gewicht  $G_t = 422,650$   
von Quecksilber herausgeflossen.

Es bleiben im Apparate bei  $t^\circ$ :

$786,5931 - 422,650 = 363,9431$  g Quecksilber,

welche das Volumen:

$$\frac{363,9431}{13,596 (1 - 0,000 181 5 \cdot 98,43)} = 27,255 \text{ ccm einnehmen.}$$

Es ist aber das Volumen des Apparates bei

$$t^0 = V_a = 58,096 \text{ ccm;}$$

folglich ist das gesuchte Volumen des Dampfes bei  $t^0$ :

$$58,096 - 27,255 = 30,841 \text{ ccm} = V_t.$$

Setzen wir nun unsere Versuchszahlen in die oben angeführte Formel, so erhalten wir:

$$DD = \frac{0,0450}{30,841} \cdot \frac{760 (1 + 0,003 665 \cdot 98,43)}{0,001 292 8} \cdot \frac{1}{718,38 + 8,9 - 0,72},$$

welcher Ausdruck uns, nach Berechnung, das oben schon angeführte Resultat:  $DD = 1,6072$  ergibt.

Behufs bequemer Rechnung kann offenbar der Werth des Bruches:

$$\frac{760 (1 + 0,003 665 \cdot t)}{0,001 292 8}$$

für jeden Siedepunkt der anzuwendenden Heizflüssigkeiten ein und für alle mal ausgerechnet werden, sodass die Rechnung eine höchst einfache wird.

#### Belegversuche.

Um das Verfahren der Dampfdichtebestimmung mit meinem Apparate einer Controle zu unterwerfen, habe ich eine grössere Reihe von Versuchen mit Körpern ausgeführt, deren Siedepunkte zwischen den Temperaturen 35—180° lagen, und die zu diesem Zwecke chemisch rein hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen sowohl untereinander als auch mit den theoretisch berechneten vortrefflich überein und beweisen zur Genüge, dass der Apparat den gestellten Anforderungen<sup>1)</sup> vollständig entspricht.

Ich gedenke diesen Apparat auch zu benutzen, um die Verhältnisse bei abnormen Dampfdichten sowie das Verhalten der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen genauer zu studiren.

1) Siehe den Anfang dieses Berichtes.

Zusammenstellung der Resultate der Dampfbestimmungen mit dem  
„Dampfdichtedilatometer“.

N a m e	S u b s t a n z			Heiz- flüssigkeit	D a m p f d i c h t e		Menge der bei jeder einzelnen Bestimmung an- gew. Substanz in g
	Formel	Mol.-Gew.	Siedepunkt		Berechnet	Gefunden	
1 Aethyläther . . . . .	$C_4H_{10}O$	74,0	34,5—35,0°	Aethyl- alkohol	2,5641	2,591	0,0235
2 Schwefelkohlenstoff	$CS_2$	76,0	46,0°		2,6334	2,610	0,0125
3 Chloroform . . . . .	$CHCl_3$	119,5	61,0—61,5	77,5—78,0	4,1407	4,120 ; 4,110 4,109* ; 4,098*	0,0177 0,0234 0,0276
4 Aethylalkohol . . . . .	$C_2H_6O$	46,0	77,5—78,0	Wasser	1,5939	1,607	0,1798 ; 0,3093
5 Benzol . . . . .	$C_6H_6$	78,0	81,0—82,0	98,2—98,4	2,7027	2,713 ; 2,721 2,739 ; 2,728	0,2772* ; 0,2414*
6 Wasser . . . . .	$H_2O$	18,0	98,2—98,4	Xylol	0,6237	0,621	0,0178
7 Toluol . . . . .	$C_7H_8$	92,0	109,5—111,0		136,0—137,0	3,1878	3,127
8 Essigsäure . . . . .	$C_2H_4O_2$	60,0	119,0—119,5	Anilin	2,0790	3,141	0,0444
9 Oxals. Methyläther	$C_4H_6O_4$	118,0	161,5		180,0—181,0	4,0887	4,106
10 Benzylchlorid . . . . .	$C_7H_7Cl$	126,5	175,0—176,0		4,3832	4,115 4,411 4,409	0,0217 0,1123 0,1205 0,1179 0,0982

Bemerkungen. 1) Die bezeichneten Siedepunkte beziehen sich auf die von mir angewendeten Substanzen bei einem mittleren Barometerdrucke von 115—120 mm; ebenso für die Heizflüssigkeiten.  
2) Beim Chloroform sind mit \* die Resultate der Dampfdichtebestimmungen, bei welchen Wasser als Heizflüssigkeit angewendet wurde, bezeichnet.

In der beigefügten Tabelle (p. 491) sind die Resultate beinahe sämtlicher Bestimmungen, die ich ausgeführt habe, eingetragen, die letzte Columne der Tabelle enthält die bei jedem Versuche angewendete Menge der zu untersuchenden Substanz.

Meine Absicht dabei war, daraus ersehen zu lassen, dass man mit einer sehr geringen Menge Substanz noch genaue Resultate erzielt, ja sogar erlaube ich mir zu behaupten, dass noch mit 5 mg, vorausgesetzt dass die Wägung der Substanz bis auf die vierte Decimale genau ist, scharfe Resultate erhalten werden können.

Bei den Arbeiten mit dem „Dampfdichtedilatometer“ braucht die manuelle Geschicklichkeit des Arbeitenden nicht grösser zu sein als wie bei der Bestimmung der Dampfdichte nach den anderen Verfahren, welche auf dem „Verdrängungsprincipe“ beruhen. Im Gegentheil, die Arbeit mit dem Apparat erfordert weder besondere Kunstgriffe, Nachhelfen und dergleichen, noch eine vorherige „Einübung“, sondern nur eine sorgfältige Ausführung.

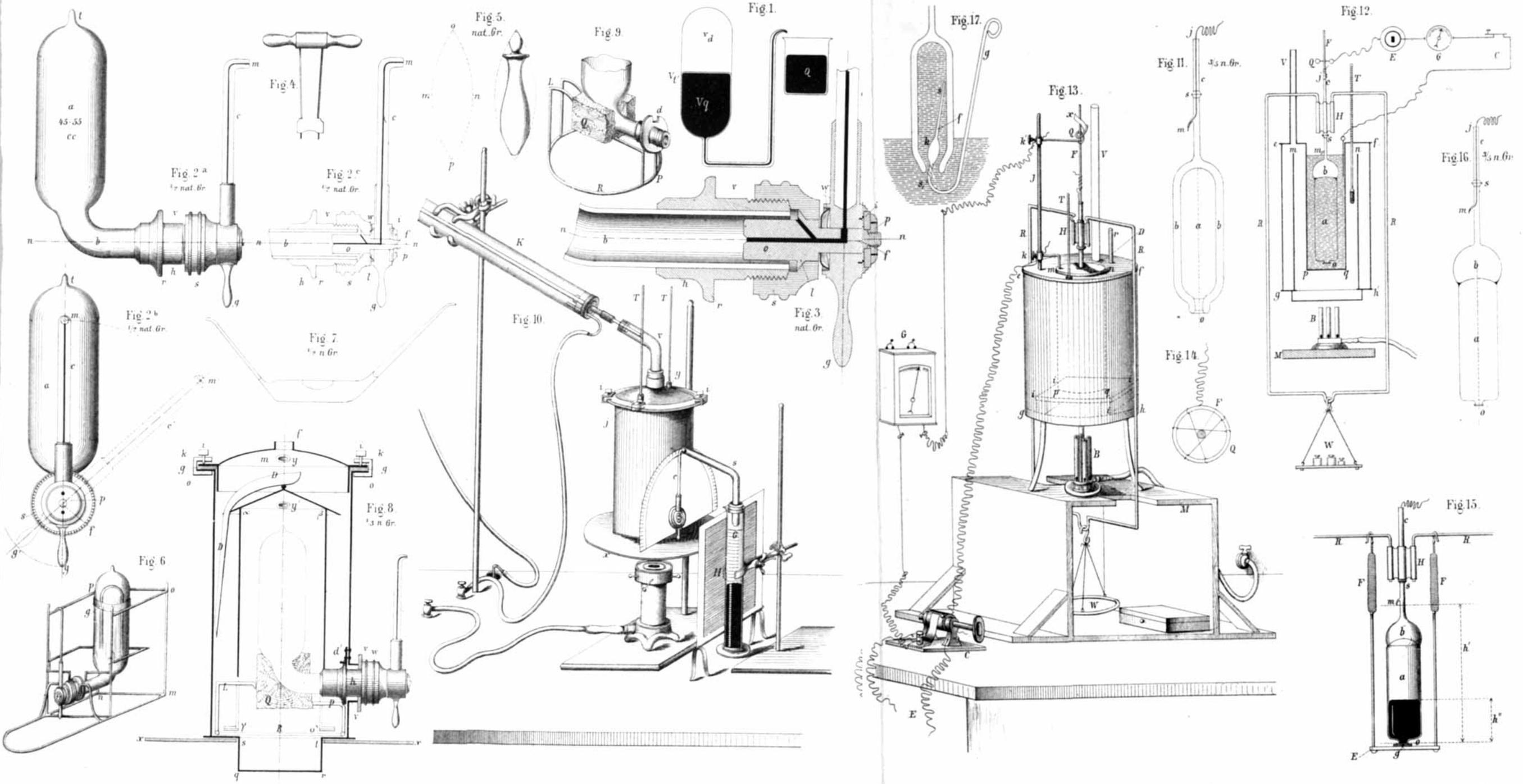
Ich will nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass auch zur raschen und annähernden Untersuchung einer Substanz nach einer der „Vergleichungsmethode von Landolt<sup>1)</sup>“ ähnlichen Methode, der Apparat sich sehr gut eignet. Man braucht nur ein und dasselbe Fläschchen zuerst mit einer „Normalsubstanz“<sup>2)</sup> und dann mit der zu untersuchenden zu füllen und beide mal die Menge des Quecksilbers im graduirten Cylinder zu beobachten, welche infolge der Verdampfung der Substanzen, bei einer und derselben Temperatur, aus dem Apparate herausgeflossen ist.

München, den 1. Mai 1884.

---

1) Landolt, Chem. Ber. 5. p. 497. 1872.

2) Dient als Vergleichungssubstanz ein Körper von ungleicher chemischer Zusammensetzung, so werden beide Substanzen im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte abgewogen.



N v Klobukow.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.