

344. A. W. Hofmann: Bemerkungen über Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCII.)

Vor mehreren Jahren habe ich ein Verfahren beschrieben¹⁾, die Dichtigkeit von Dämpfen unter stark vermindertem Luftdruck zu ermitteln, welches seitdem nicht nur im hiesigen Laboratorium vielfach benutzt worden ist, sondern auch bei den Fachgenossen im Allgemeinen mehrfach Aufnahme gefunden hat.

Es scheint daher von Interesse, einige Erfahrungen mitzuthemen, welche eine Vereinfachung des Apparates gestatten und seine Handhabung erleichtern.

Ausführung der Versuche in nichtgraduirtten Röhren. Früher wurde der Versuch ausschliesslich in graduirtten und calibrirtten Röhren vorgenommen. Solche Röhren sind aber einerseits kostspielig, andererseits weiss man, dass Glasgefässe, auf welchen eine Theilung eingätzt oder eingeritzt ist, bei Temperaturveränderungen viel leichter springen, als Gefässe mit unversehrter Glasoberfläche. Ueberdies ist man, was Graduirtung und Calibrirtung anlangt, auf die Präcision der Verfertiger hingewiesen, welche man jedenfalls zu controlliren hat. Man kann aber auch, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, statt der graduirtten eine gewöhnliche, möglichst cylindrische Glasröhre nehmen, deren eines Ende man vor der Lampe zugeschmolzen hat. Sobald die Quecksilbersäule während des Versuches stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf diese Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuches einnahm. Um dieses Volum in Cubikcentimeter zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen, und das so erhaltene Quecksilber-Volum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wiegen; der Quotient des Gewichts in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Cubikcentimetern. Man kann auf diese Weise das Volum mit hinreichender Schärfe bestimmen.

Beobachtung der Drucksäule bei einer einheitlichen Temperatur. Als ich mich zuerst mit der Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere beschäftigte, pflegte ich das Barometer mit einem langen Glasmantel zu umgeben, so dass nahezu die ganze Säule im Dampfe des Wassers, Anilins etc. stand. Ein kleiner Theil blieb aber doch von Luft umspült. Man hatte daher, um eine Säule von der einheitlichen Temperatur 0° zu erhalten, den dampfumhüllten grösseren

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 198.

Theil der Säule von T^0 (Temperatur der Dampfbades), und den von Luft umspülten kleineren Theil der Säule von t^0 (Temperatur der Luft) auf 0^0 zu reduciren. Man beging aber hierbei offenbar einen Fehler, da eine scharfe Abgrenzung der Temperaturen an der Stelle, an welcher der Kork den Mantel schliesst, nicht vorhanden ist, vielmehr ein allmäliger Uebergang von t^0 zu T^0 stattfindet. Dieser Fehler ist bei niedrigen Temperaturen ohne allen Einfluss, bei höheren Temperaturen kann er mehr ins Gewicht fallen, obwohl auch hier die Ergebnisse des Versuchs nur wenig beeinträchtigt werden. Hr. Wichelhaus¹⁾ hat diesen Fehler dadurch eliminirt, dass er statt des Gefässbarometers, das ich anwende, ein Heberbarometer wählt. Zu dem Ende ist in den unteren Theil des Apparats ein kleines heberförmig gebogenes Glasrohr eingeschliffen, welches nachdem man das Fläschchen eingebracht hat, unter Quecksilber eingesetzt wird. Das auf diese Weise zu Stande gekommene Heberbarometer wird alsdann seiner ganzen Länge nach von einer Dampfhülle umgeben; die ganze Drucksäule hat bei dem so disponirten Apparate allerdings die einheitliche Temperatur T^0 . Wenn dies ein erheblicher Vortheil ist, so lassen sich andererseits mehrfache Nachtheile nicht verkennen. Das Heberbarometer mit dem eingeschliffenen Glasrohr ist minder einfach und daher kostspieliger und zerbrechlicher als das Gefässbarometer. Bei gleicher Länge beider Apparate ist das Vacuum des Heberbarometers, um die Länge der Sperrsäule im Heber, kürzer; dagegen wird die Höhe des Mantels sehr erheblich vermehrt und naturgemäss eine grössere Menge Dampf verbraucht um eine constante Temperatur zu erzeugen. Ein anderer Uebelstand, welcher dem Heberbarometer anhaftet, ist der, dass es stets nur einen Versuch anzustellen erlaubt. Bei Anwendung des Gefässbarometers kann man zunächst die Dampfdichte bei der Temperatur des siedenden Wassers beobachten, alsdann einen Strom von Anilindampf einleiten und die Dampfdichte zum zweiten Male bei den Siedepunkt des Anilins u. s. w. ermitteln. Oder aber man will denselben Versuch zwei oder mehrmal wiederholen, so bietet sich kein Hinderniss. Diese Form des Experimentirens ist bei Anwendung des Heberbarometers nicht statthaft, da beim Erkalten des Apparates die Luft in das Vacuum eintritt.

Ich habe versucht, eine Quecksilbersäule von einheitlicher Temperatur auf andere Weise auch für das Gefässbarometer zu erhalten. Zu dem Ende wurde ein hinreichend langer Glasmantel, so über das Barometer gestülpt, dass der untere Rand desselben in die Quecksilberwanne tauchte. In einer Entfernung von 2—3 Cm. von dem Quecksilberspiegel war ein Röhrchen angeschmolzen, durch welches der

¹⁾ Wichelhaus, diese Berichte III, 166.

überschüssige Dampf entweichen, und die im unteren Theile des Apparates condensirte Flüssigkeit abfliessen konnte.

Es gelingt aber, denselben Vortheil noch auf eine ungleich einfachere Art zu erreichen. Zu dem Ende steht das Barometer auf einer dicken, auf dem Boden der Wanne liegenden Kautschukplatte, welche auf einer Eisenscheibe mit über den Spiegel des Quecksilbers hervorragendem Griff aufgekittet ist. Auf der einen Seite des Kautschuks ist eine Rinne eingeschnitten, durch welche das Quecksilber in der Röhre frei mit dem Quecksilber der Wanne communicirt. Wenn der Dampf durch den Mantel streicht, welcher jetzt nur etwa 40^{cm} länger als das Vacuum zu sein braucht, so fliesst das verdrängte Metall durch die Rinne in die Wanne. Sobald die Quecksilbersäule in dem Barometer stationär geworden ist, verschiebt man die Kautschukplatte so, dass sich die Mündung des Rohrs durch die Unterlage schliesst, wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem in der Wanne vollständig getrennt wird. Diese Verschiebung geschieht mit Hülfe des über den Spiegel der Wanne hervorragenden Griiffs der Eisenscheibe, auf welcher die Kautschukplatte befestigt ist, da sich durch Eintauchen der Finger der Spiegel des Quecksilbers in der Wanne, und mithin auch der Stand des Metalls in der Röhre erhöhen würde. Nachdem man zur Bestimmung des Volums das Kathetometer eingestellt hat, lässt man den Apparat erkalten und beobachtet nun nach Verlauf einer Stunde die Höhe der eingeschlossenen Quecksilbersäule von der gleichförmigen Lufttemperatur t^0 , welche man dann ohne Weiteres auf 0^0 reduciren kann.

Vereinfachung des Apparates für die Erzeugung des die Barometerleere umspülenden Dampfstromes. Arbeitet man bei der Temperatur der umgebenden Luft, — die Dampfdichte vieler unter 100^0 siedender Substanzen kann in der That bei gewöhnlicher Temperatur genommen werden, — oder aber bei der Temperatur des siedenden Wassers, — eine grosse Anzahl der Körper, welche unter 150^0 siedend, kann auf diese Weise untersucht werden, — so lässt der Apparat, wie ich ihn ursprünglich beschrieben habe, kaum etwas zu wünschen übrig.

Wendet man aber höhere Temperaturen an, so ist es zweckmässig, den Apparat zu modificiren. Früher liess ich den Dampf des Anilins am oberen Ende einströmen, um ihn unten, schon theilweise verdichtet in eine Kühlvorrichtung treten zu lassen, welche die Wiedergewinnung des Anilins gestattet. Man bedarf aber immer schon eine erhebliche Menge Anilin, um so eine ganz constante Temperatur zu erhalten. Die Kupferretorte, welche ich bisher angewendet habe, fasst etwa ein Liter Anilin, welches allerdings in der Regel nicht vollständig verdampft zu werden braucht. Das Anilin ist eine leicht und zu mässigem Preise beschaffbare Flüssigkeit, welche

aber doch, um sie von constantem Siedepunkt zu erhalten, einer fractionirten Destillation unterworfen werden muss. Schon schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Dämpfe höher siedender Flüssigkeiten, z. B. des Tolidins und Xylidins oder des Benzoësäure-Methyl-, Aethyl- oder Amyläthers benutzen will. Für diesen Fall ist es wünschenswerth, den Apparat so umzugestalten, dass man mit einer kleineren Menge Materials ausreicht.

Dies gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man den Dampf von unten in den Mantel treten lässt und Sorge trägt, dass die sich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfließt. Zu dem Ende sind die Korke sowohl des Siedekolbens als auch des Glasmantels doppelt durchbohrt und von den beiden, die Verbindung herstellenden, Glasröhren beginnt die eine, für die Zufuhr des Dampfes bestimmte, unter dem Kork des Kolbens und endigt 4 — 5 cm über dem Kork des Mantels, während die zweite, für den Rückfluss der Flüssigkeit bestimmte, gerade über dem Kork des Mantels beginnt und bis nahe auf den Boden des Kolbens herabreicht. Bei dieser Disposition des Apparates sind 100 bis 150^{ccm} Flüssigkeit hinreichend. Wenn man einen Mantel wählt, der etwa 40^{cm} über die Kuppe des Barometers emporragt, so wird in dem oberen Theile alle Flüssigkeit verdichtet, und man erhält, ob man mit Anilin, Aethylbenzoat oder Amylbenzoat arbeite, im Laufe von 20 — 25 Minuten eine vollkommen constante Temperatur.

Hat man derartige Bestimmungen des Oefteren auszuführen, so empfiehlt es sich, einen kupfernen Siedekolben anzuwenden und auch die Verbindung mit dem Mantel in Metall herzustellen. Zu dem Ende ist das Barometerrohr von einer 12 bis 15^c hohen Kupferhülse umfassen, deren oberer Theil, in welchen der Mantel einpasst, etwa 4.5^c weit ist, während der untere, in welchem das Barometer mit einem Korke befestigt ist, eine Weite von 3.5^c hat. In die Cylinderwand der Hülse sind die beiden Röhren eingelöthet, welche die Verbindung zwischen dem Mantel und dem Siedekolben herstellen. Das untere Ende dieser Röhren durchsetzt eine Kupferscheibe, welche mit Ueberfangschrauben auf die Flansche des Kupferkolbens aufgepresst wird. Die Dichtung geschieht mit Pappe, welche, so oft der Apparat geöffnet wird, erneuert werden muss. Die Metallvorrichtung bietet überdies den Vortheil, dass man den Apparat, ehe man ihm die extreme Temperatur giebt, bequem vorwärmen kann. Zu dem Ende sitzt in der Röhre, welche den Dampf einführt, ein Hahn, den man beim Anheizen des Siedekolbens schliesst. Die Folge ist, dass die erwärmte Flüssigkeit durch die mit der Erwärmung vermehrte Spannkraft der in dem oberen Theil des Kolbens befindlichen Luft in den Raum zwischen Barometer und Glasmantel gehoben wird. Ist der Apparat auf eine dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahe Temperatur ge-

bracht, so öffnet man den Hahn, wodurch die Flüssigkeit in den Kolben zurückfliesst und nun alsbald die Dampfentwicklung beginnt.

Es ist in der That bemerkenswerth, wie leicht man auf diese Weise eine Stunden lang constante Temperatur hervorzubringen im Stande ist. Der Gedanke liegt nahe, nach diesem Princip, *mutatis mutandis*, constante Digestionsbäder für hohe Temperaturen zu construiren.

Die beschriebene Modification des Apparates bietet nicht nur eine erwünschte Vereinfachung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung in der barometrischen Leere, sondern wird auch die Anwendung dieses Verfahrens in einer grossen Anzahl von Fällen gestatten, in denen man bisher von demselben Abstand nahm, zumal also für die Erforschung von Substanzen, die erst bei sehr hoher Temperatur sieden.

Eine gewisse Schwierigkeit wird hier stets die schnell wachsende Spannkraft des Quecksilberdampfs bieten; diese Spannkräfte sind aber aus Regnault's berühmter Tabelle bekannt, und lassen sich überdiess für die wenigen Temperaturen, bei denen man wird arbeiten wollen, leicht nochmals bestimmen. Die Frage bis zu welchen Temperaturen die Methode anwendbar ist, erheischt indessen weitere Experimentaluntersuchungen. Ich will aber schon heute bemerken, dass sich die Dampfdichte der Benzoesäure (Siedepunkt 250°) im Dampf des Aethylbenzoats (Siedepunkt 212°) mit hinreichender Genauigkeit nehmen lässt.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, der Sorgfalt und Geschicklichkeit zu gedenken, mit welcher ich von Hrn. Jos. Bendix, Assistenten am hiesigen Laboratorium, bei Ausführung dieser Versuche unterstützt worden bin.

345. Leonard Philips: Notiz über eine dem Caffein homologe Base.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIII.)

Bekanntlich hat Strecker die schöne Beobachtung gemacht, dass sich das Theobromin durch Behandlung seiner Silberverbindung mit Jodmethyl in Caffein verwandelt. Es ist auffallend, dass man bisher nicht versucht hat, durch Substitution von Jodäthyl, Jodpropyl, Jodamyl, die Homologen des Caffeins hervorzubringen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann hab' ich den Versuch in der Aethylreihe ausgeführt.

Theobromin, welches ich theils aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen, theils selbst dargestellt hatte, wurde genau wie dies Strecker