

Mittheilungen.

526. Victor Meyer: Ueber Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich ein Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper im Schwefeldampf¹⁾, bei welchem das Dampfvolumen aus dem Gewichte der durch den Dampf verdrängten Wood'schen Legierung ermittelt wird. Um nach der gleichen Methode die Dampfdichte auch bei niedrigeren Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber, anstatt der Legierung, zu bestimmen, bediene ich mich einer Vorrichtung, welche im Principe nichts Neues enthält²⁾, welche ich indessen mittheilen möchte, da dieselbe die Ausführung der Moleculargewichtsbestimmung zu einer ungewein einfachen und bequemen Operation macht. Auch der Umstand, dass das Verfahren nicht mehr als 30—40 Cc. Quecksilber erfordert, dürfte in einem Laboratorium, in welchem Dampfdichtebestimmungen häufig von weniger Geübten ausgeführt werden, nicht unterschätzt werden.

An Stelle des Schwefeldampfs dient zur Erhitzung je nach dem Siedepunkte der Substanz der Dampf von Wasser, Anilin, Aethyl- oder Amylbenzoat, Körper, welche bekanntlich für diesen Zweck durch A. W. Hofmann eingeführt worden sind; für noch höhere Temperaturen habe ich Diphenylamin mit Vortheil benutzt. Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50—60 Cc. bedarf, kommt in den dünnwandigen Glaskolben *b* [Fig. I]³⁾, dessen Kugel ca. 80 Cc. fasst, während der Hals bei einer Länge von 750 Mm. einen Durchmesser von etwa 42 Mm. hat. Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäß *a*, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber gebracht wird und welches ca. 35 Cc. fasst, ist in Fig. II abgebildet. Das schmalere Schenkelrohr hat eine lichte Weite von 6 Mm. Um es in verticaler Stellung in den Dampfmantel einhängen zu können, wird ein dünner Draht in der in der Fig. I angedeuteten Art um dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenförmig gebogenen, starken Draht gehängt, welcher an einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der Bestimmung wird die Substanz, von welcher einige Centigramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem Hofmann'schen

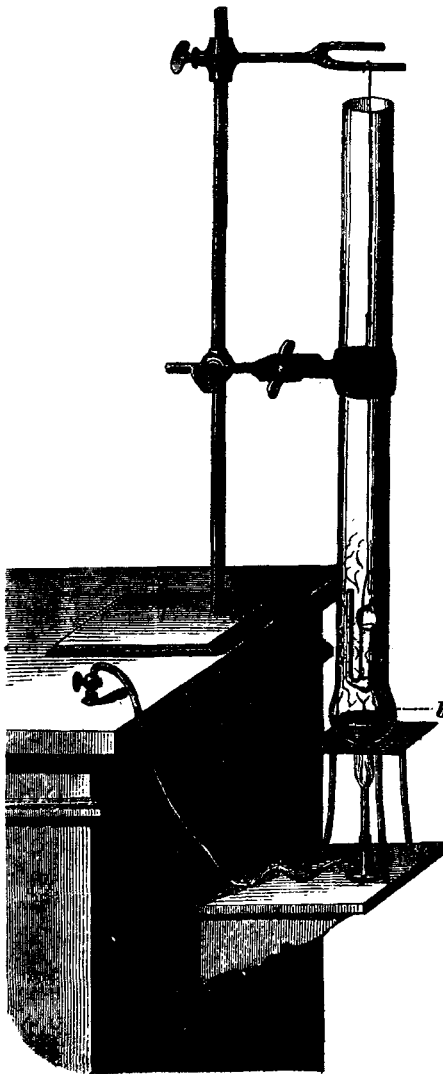
¹⁾ Diese Berichte IX, 1216.

²⁾ Vgl. die Untersuchungen von A. W. Hofmann, Wertheim, Watts, V. Meyer, Frerichs, Perennoud, Goldschmidt und Ciamician u. A.

³⁾ Die Glasapparate wurden von Hrn. Gasbläser Kramer in Zürich gefertigt.

Fläschchen¹⁾, wenn fest, im offenen Eimerchen abgewogen, in den Glasapparat *a* eingeführt und nun dieser mit der Substanz auf der Tarirwaage bis auf Decigramme genau gewogen, der Glasapparat wird darauf mit Quecksilber gefüllt, die Capillare bei *c* zugeschmolzen

Fig. I.

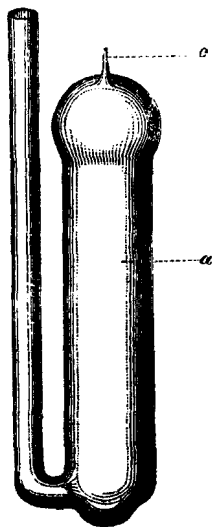


¹⁾ Nach dem Vorschlage Brühls (Ber. IX, 1871) benutzte ich gewöhnlich dasselbe Fläschchen, dessen Capacität durch Einbringen von etwas Quecksilber beliebig modificirt wurde.

und, nachdem er abermals auf der Tarirwaage gewogen, an dem Drahthalter in den Kolben eingeführt.

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt; dient Wasser zur Heizung, so entweicht dies theilweise, höher siedende Flüssigkeiten, wie Anilin etc. condensiren sich wenige Centimeter

Fig. II.



Inhalt: ca. 35 Cc.

über dem Quecksilbergefäß. Ein Bedecken des Kolbenhalses ist unnöthig, da der Dampf dieser Substanzen weit unter dem Ende desselben vollständig verdichtet wird, so dass man den Versuch beliebig lange fortsetzen kann. Sobald längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfließt, hebt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Erkalten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometerstand und Anfangstemperatur des Quecksilbers (Zimmertemperatur) ermittelt sind, ist noch die wirksame Quecksilbersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu diesem Zwecke die Capillare bei c, bewirkt durch geeignetes Neigen des Apparates, dass sich das Schenkelrohr ganz mit Quecksilber füllt und markirt nun den Stand des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Punkt mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von diesem Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird bei Zimmertemperatur gemessen und der den Barometerstand angegebenden Millimeterzahl addirt. Für die genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt des Fläschchens, indem man die Menge Quecksilber, welche es fasst bis auf die Decigramme wägt. Um das Glasgefäß a von Neuem benutzen zu können, hat man nur für Erhaltung der Capillare c zu sorgen.

Die Berechnung geschieht nach der Formel¹⁾:

$$d = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 T) 13.59}{(P+p-s)0.001293[(a+q)(1+0.0000303 \{T-t\})-r(1+0.00018 \{T-t\})][1+0.00018 \{T-t\}]}$$

¹⁾ Es sei mir erlaubt, bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, dass die von mir früher zur Berechnung der im Schwefeldampfe ausgeführten Dampfdichtebestimmungen (Berichte IX, 1225) angegebene Formel eine Ungenauigkeit enthält, welche allerdings das Endergebniss kaum merklich beeinflusst. Die richtige Formel lautet:

$$d = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 \cdot 444.2)}{0.001298 [P + \frac{1}{3} p] \left[\left(\frac{a}{9.608} + \frac{q}{13.6} \right) (1 + 346.2 \cdot 0.0000303) - \frac{r}{9.158} \right]}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten:

$$d = \frac{S \cdot 1543500}{[P + \frac{1}{3} p] \left[\left(\frac{a}{9.608} + q \cdot 0.07 \right) 1.01 - \frac{r}{9.158} \right]}$$

Es ist hierbei:

S: das Gewicht der angewandten Substanz,

T: die Dampftemperatur,

t: die Zimmertemperatur,

P: der Barometerstand (auf 0°, reducirt),

p: die wirksame Quecksilbersäule,

s: die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur,

a: das Gewicht der angewandten Menge Quecksilber,

q: das Gewicht Quecksilber, welches das Eimerchen fasst,

r: das Gewicht des nach Beendigung des Versuches in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilbers.

13.59 ist das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0°, 0.0000303 der Ausdehnungscoëfficient des Glases, 0.00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen über 240° ist der letztere = 0.00019 zu setzen).

Zieht man die Constanten obiger Formel zu einer Zahl zusammen, so vereinfacht sich die Formel zu:

$$d = \frac{S \cdot (1 + 0.00366 T) \cdot 79^{\circ} 8000}{(P + p - s) \{ (a + q) (1 + 0.0000303 \{ T - t \}) - r (1 + 0.00018 \{ T - t \}) \} (1 + 0.00018 t)}$$

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzoatdampf ist die Dampftemperatur = 253°, bei Diphenylamindampf = 290° zu setzen, wie ich durch besondere Versuche ermittelt habe. Da nämlich die Siedepunkte dieser Flüssigkeiten von dem des Quecksilbers nicht allzuweit entfernt sind, und

In dieser Formel bedeutet:

S: das Gewicht der angewandten Substanz,

P: den auf 0° reducirtten Barometerstand,

p: die wirksame Metallsäule,

a: die angewandte Menge der Legierung,

9.608: das spec. Gewicht der Legierung beim Sdpt. des Wassers,

9.158: dasselbe beim Sdpt. des Schwefels,

q: das Gewicht Quecksilber, welches das benutzte Eimerchen fasst,

r: das Gewicht der Legierung, welches am Ende des Versuches in dem Kugelapparate bleibt.

Wenn, wie gewöhnlich, das Eimerchen sehr klein ist, so kann, ohne nennenswerthe Aenderung des Endresultates, q vernachlässigt werden.

Nach dieser Formel umgerechnet, geben die früher (l. c.) von mir als Belegversuche mitgetheilten Bestimmungen folgende, von den damals angegebenen nur wenig abweichende Resultate:

	Berechnet nach der früher benutzten Formel.	Berechnet nach der corrigirten Formel.	Theorie.
Diphenyl . . .	5.33	5.34	5.32
Anthracen . . .	6.24	6.23	6.15
Methylantracen . .	6.56	6.57	6.63
Anthrachinon . . .	7.22	7.25	7.19
Triphenylamin . . .	8.49	8.48	8.47
Paradibrombenzol .	8.14	8.16	8.15
Paradiphenylbenzol	8.00	8.03	7.95

nach den neuen Versuchen von Naumann die Siedepunkte von Gemengen mit einander nicht mischbarer Flüssigkeiten eine nicht unerhebliche Depression gegen die der einzelnen Substanzen zeigen, so schien es mir nicht erlaubt, bei den genannten beiden Körpern, den Einfluss des in die Heizflüssigkeit ergossenen Quecksilbers zu vernachlässigen. Es wurden daher die beiden angeführten Temperaturgrade ein für alle Mal festgestellt. — Die Tensionen des Quecksilbers, welche Regnault bekanntlich mit Genauigkeit für die Angaben des Luftthermometers bestimmt hat, wurden aus dessen bekannter Tabelle, mit Umrechnung für die Angaben des Quecksilberthermometers, durch Interpolation ermittelt.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind folgende Bestimmungen ausgeführt worden:

I. Chloroform (im Wasserdampf).

S = 0.0565 P = 722 Mm. p = 53.5 Mm. s = 0.75 Mm. t = 14.8°
T = 98° q = 0.5.

Schenkelapparat und Substanz . . . 28.4 Gr.

derselbe, nach Füllung mit Quecksilber 475.3 -

also: a = 446.9 Gr.

derselbe, nach dem Erhitzen . . . 282.2 -

also: r = 253.8 Gr.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	4.13	4.16.

II. Wasser (im Anilindampf).

S = 0.0136 a = 485.3 r = 84.5 q = 1.0 t = 17.4°

T = 180 P = 725.0 p¹⁾ = 13 s = 11.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	0.62	0.62.

III. Monobrombenzol (im Anilindampf).

S = 0.1192 a = 473.1 r = 81.6 t = 16.1 T = 180°

P = 727.5 p = 20¹⁾ s = 11 q = 1.1.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	5.43	5.48.

IV. Phenol (im Dampf von Aethylbenzoat).

S = 0.0671 a = 514.3 r = 127.0 q = 0.9

T = 207.5 t = 15.5 P = 725 p = 75 s = 24.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	3.25	3.21.

¹⁾ Dieser Versuch war mit einem Schenkelapparat angestellt, dessen schmales Schenkelrohr kurz abgeschnitten war, so dass die Quecksilbersäule den Druck nur wenig vergrößerte. Bei der Füllung eines solchen Apparates mit Quecksilber bediente ich mich eines Kautschuckschlauches.

V. Naphtalin (im Dampf von Amylbenzoat).

$S = 0.0444$	$a = 515.6$	$r = 281.9$	$q = 0.6$	$P = 712$
$p = 42$	$T = 253$	$t = 13.4$	$s = 69.5.$	
		Berechnet.	Gefunden.	
Dichte:	4.43		4.41.	

VI. Diphenyl (im Diphenylamindampf).

$S = 0.0530$	$a = 501.2$	$r = 219.9$	$P = 718$	$p = 52$
$T = 290$	$t = 16.5$	$q = 0.8$	$s = 165.7.$	
		Berechnet.	Gefunden.	
Dichte:	5.32		5.24.	

VII. Benzoëssäure (im Diphenylamindampf).

$S = 0.0603$	$a = 471.7$	$r = 66.4$	$q = 1.0$	$P = 726$
$p = 23^1)$	$T = 290$	$t = 15.2$	$s = 165.7.$	
		Berechnet.	Gefunden.	
Dichte:	4.22		4.20.	

Gern sage ich Hrn. J. Züblin, Assistenten am hiesigen Laboratorium, meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, die er mir bei den beschriebenen Versuchen zu Theil werden liess.

527. W. Knecht: Einige Moleculargewichtsbestimmungen.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Anschliessend an die von mir früher in diesen Berichten mitgetheilten Moleculargewichtsbestimmungen, erlaube ich mir, über die Bestimmung der Dampfdichte einiger hochsiedender Körper zu berichten, welche ich auf Anrathen des Hrn. V. Meyer ausgeführt habe. Die Versuche wurden im Schwefeldampfe nach der von V. Meyer²⁾ im vorigen Jahre angegebenen Methode, bei welcher die Wood'sche Legirung als Speerflüssigkeit dient, ausgeführt. Eine kleine Modification bei der Ausführung, welche ich mit Nutzen anwandte, besteht darin, dass der eiserne Deckel des Tiegels nicht nur in der Mitte eine Durchbohrung erhält, sondern dass von dieser aus in dem Deckel radial ein schmaler, der Dicke des Drabthalters angemessener Ausschnitt angebracht wird. Das Herausnehmen des Apparates aus dem Tigel bei Beendigung des Versuches wird hierdurch wesentlich erleichtert. Während des Erhitzens wird der Einschnitt mit einer schmalen Eisen- oder Thonplatte bedeckt. — Das Zuschmelzen der Capillare fand ich zweckmässig mit der Gebläseflamme (anstatt mit dem Bunsen'schen Brenner) zu bewirken.

¹⁾ Siehe vorstehende Nota.

²⁾ Diese Berichte IX, 1216.