

44. L. Pfaundler: Ueber Dampfdichtebestimmungen bei hohen Temperaturen an Substanzen, welche Quecksilber angreifen.

(Eingegangen am 20. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten Mittheilungen von A. W. Hofmann, Victor Meyer und zuletzt von V. Meyer und C. Meyer in dieser Zeitschrift XI, 1684, 1867 und 2253, über Dampfdichtebestimmungen, welche auf Verdrängung von Luft beruhen, veranlassen mich, eine Methode in Erinnerung zu bringen, welche mit jener von V. Meyer zwar durchaus nicht identisch, aber sehr nahe verwandt ist. Ich habe diese Methode am 20. Juli 1870 im Innsbrucker naturwissenschaftlich-medicinischen Verein vorgezeigt und hierüber eine kurze Notiz in den Berichten dieses Vereins von demselben Jahre publicirt. Da diese Zeitschrift damals fast keine Verbreitung gefunden hat, so glaube ich, meinen Fachgenossen vielleicht einen Dienst zu erweisen, wenn ich die betreffende Stelle hier mittheile; sie lautet wörtlich:

„Die Anwendung eines dem Regnault'schen Luftthermometer ähnlichen Apparates zur Bestimmung der mit der Temperatur steigenden Expansivkräfte von Dämpfen mittelst Messung der zur Erhaltung eines constanten Volumens nöthigen Drucksäulen ist durch zwei Umstände erschwert oder unausführbar gemacht. Erstens darf bei Dämpfen wegen eintretender Condensation kein Theil der den Dampfraum mit dem Manometer verbindenden Räume einer tiefern Temperatur ausgesetzt werden, als im Dampfraum selbst herrscht, wodurch dann wieder eine Miterhitzung des Quecksilbers mit allen ihren erschwerenden Konsequenzen nöthig wird. Zweitens ist diese Methode völlig unanwendbar für solche Substanzen, welche in Berührung mit dem Quecksilber zersetzt werden. Hierdurch werden gerade eine Reihe solcher Verbindungen ausgeschlossen, welche Chlor, Brom oder Jod halten, z. B. Brom- und Jodwasserstoff-Amylen, Phosphorchlorid, ferner Schwefelsäuredampf u. s. w., lauter Verbindungen, für welche gerade jetzt wegen ihrer Dissociation genaue Bestimmungen in grösserer Anzahl erwünscht wären. Indem ich mir die Aufgabe stellte, die erwähnte Methode auch für solche Substanzen anwendbar zu machen, kam mir der Gedanke, dies auf folgende Weise zu versuchen. Da nach Regnault's Bestimmungen die Spannkkräfte der Dämpfe im leeren Raum und im lufthaltigen sehr nahe gleich sind, so ist es gestattet, den Dampf durch eine Luftsäule vom Quecksilber abzutrennen. Die völlige Vermischung derselben mit dem Dampfe kann auf folgende Weise auf längere Zeit genügend verhindert werden. Als Dampfraum dient ein aus mehreren übereinanderstehenden mit Kapillarröhren verbundenen Räumen gebildetes Glasgefäss. Die zu verdampfende Substanz kommt in den untersten derselben, dessen Grösse so berechnet ist, dass der Dampf auch bei der höchsten Temperatur ihn nicht ganz

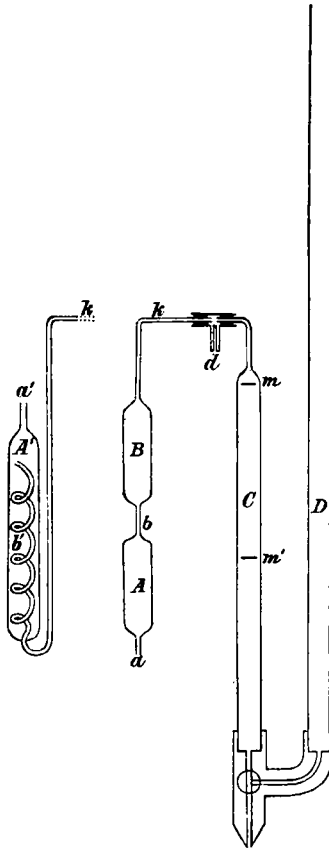
erfüllt. Trotzdem wird beim Erhitzen die ausgetriebene Luft und die Diffusion einen Theil des Dampfes in den zweiten Raum überführen, von diesem gelangt bereits ein kleinerer Bruchtheil in den dritten Raum, weil das übertretende Luftquantum ein geringeres sein muss. Es wird nämlich während des Erhitzens durch künstliches Erhöhen des Druckes das Gesamtvolum von Dampf und Luft constant erhalten, wodurch es unmöglich wird, dass aus dem obersten Raume eine merkliche Luftmenge entweiche. Es ist leicht einzusehen, dass auf diese Weise bei genügender Anzahl getrennter Räume, besonders bei grossem spec. Gewichte des Dampfes und sehr regelmässiger Temperatursteigerung, die Ueberführung merklicher Mengen von Dampftheilchen in die Kapillarröhre, welche aus dem Erhitzungsraume zum Manometer führt, auf lange Zeit verhindert werden kann. Bevor endlich durch fortwährende Diffusion dieselben merklich würden, ist man längst mit einer Beobachtungsreihe fertig und überzeugt sich durch Uebereinstimmen der auf rückwärtigem Wege erhaltenen Resultate mit den früher gefundenen, von der Richtigkeit der gemachten Annahme.

Dem beschriebenen Apparate können noch einige Uebelstände nachgesagt werden. Abgesehen davon, dass die Empfindlichkeit der Methode durch grössere beigegebene Luftmassen verringert wird, dass durch ungleich rasches Erhitzen im Innern der Räume Strömungen entstehen können, welche dennoch vor der Zeit Vermischung herbeiführen würden, ist vor Allem als wesentlicher Einwand der zu berücksichtigen, dass im Falle einer Dissociation auf dem Wege der Diffusion die Bestandtheile in ungleicher Menge in die Räume vertheilt werden können, wodurch, wie ich seinerzeit gezeigt habe, die Dissociation beeinflusst und daher auch ein anderer (höherer) Dampfdruck herbeigeführt werden kann, als bei der herrschenden Temperatur in einem ganz vom Dampfe erfüllten Raume eintreten würde. Um dies zu vermeiden versuchte ich, statt des zweiten, dritten etc. Raumes eine lange, irgendwie gewundene Kapillarröhre in Anwendung zu bringen.

Man sieht ein, dass es lange dauern muss, bis die in dieser Röhre enthaltene Luft bis an ihr Ende durch Diffusion mit Dampftheilen erfüllt ist. Durch einen besonderen Kunstgriff kann man dies überdies bis nahe zum Zeitpunkte des Beginns der Beobachtungen, also während man bis nahe zur Beobachtungstemperatur erhitzt, vollständig verhindern, indem man zu Anfang noch etwas Luft in der anliegenden Manometerröhre über dem Quecksilber zurück behält, d. h. also dessen Niveau unter der Marke einstellt und dann diese Luft während der Zeit des Erhitzens allmählig durch entsprechende Druckerhöhung im andern Schenkel in den Dampfraum zurückpresst.“

Die von mir nach dieser Methode ausgeführten, aber nicht publicirten Dampflichten von Jod, Schwefel und Bromamylen sind ganz befriedigend ausgefallen. Der benutzte Apparat ist in beistehender

Figur schematisch abgebildet und wohl ohne Beschreibung verständlich.
Die Reihenfolge der Operationen ist dabei folgende.



Man bringt die Substanz in abgewogener Menge entweder eingeschmolzen in dünne Glasröhrchen oder wie bei Schwefel u. dgl. in festen Stücken durch die Oeffnung *a* in den Raum *A*, worauf *a* zugeschmolzen wird. Nun verbindet man bei *d* mittelst des Kreuzstückes mit dem Manometer und durch die Seitenröhre mit einer Luftpumpe, trocknet in bekannter Weise alle Theile des Apparates aus und füllt sie mit trockener Luft oder einem anderen Gase. Hierauf füllt man das Manometer in beiden Schenkeln mit trockenem Quecksilber bis zur gleichen Höhe der Marke *m*, umgibt das Gefäss *AB* mit Eis (oder einem anderen Bade niederer constanter und bekannter Temperatur) und schmilzt bei *d* zu, indem man gleichzeitig den Barometerstand notirt. Nun folgt die Ausmittlung des Volums *ABk*

bis zur Marke m auf volumenometrischem Wege, indem man Quecksilber aus dem Schenkel C bis zu einer zweiten Marke m' ausfliessen lässt, dasselbe wiegt und dann den Druck bestimmt, der dem so vergrösserten Volum entspricht. Man beginnt nun mit dem Erhitzen, sprengt das Kügelchen und treibt während der Dampfbildung allmählig die nach C übergetretene Luft nach B und A zurück, so dass ein fortwährender Luftstrom durch die Verbindungsröhre b dem Dampf entgegengeht und sein Austreten vollständig verhindert. Ist die Temperatur der ersten Beobachtung erreicht und constant geworden, so stellt man das Quecksilber genau an die Marke m und beobachtet den Stand desselben in D . Die Temperatur beobachtet man an einem Luftthermometer, dessen Gefäss und ganze Einrichtung mit dem des beschriebenen Apparats ganz gleich ist. Die Differenz der Drucke im Dampfapparate und im Luftthermometer giebt den Dampfdruck und zwar sehr genau, weil sich eine Menge von kleinen Fehlern vollständig eliminirt. Die Temperatur wird aus den Angaben des Luftthermometers abgeleitet, das Volum ist durch die manometrischen Operationen und eine vorgängige Calibration der Capillarräume von k bis m bekannt, das Gewicht durch Wägung bestimmt.

Man hat also die vier Daten, die zu jeder Dampfdichtebestimmung gehören, wobei noch bemerkt wird, dass bei der beschriebenen Verfahrungsweise die Temperatur nur annäherungsweise bestimmt zu werden braucht, damit man weiss, bei welcher Temperatur die Dampfdichte gemessen wurde. Bei manchen Versuchen, wo Dissociation eintrat, wendete ich das andere Gefäss A' an. Die lange, gewundene Capillarröhre hatte die Diffusion der Dämpfe aufzuhalten. Es erwies sich aber der erstere Apparat als ausreichend.

Die beschriebene Methode hat mit jener von V. Meyer das Gemeinsame, dass die vom Dampf aus A verdrängte Luft die Berührung derselben mit der Sperrflüssigkeit verhindert und deshalb auch eine niedrigere Temperatur der Capillarräume k bis m gestattet. Bei meiner Methode wird aber nicht das Volum des Dampfes aus dem Volum der verdrängten Luft abgeleitet, sondern die Bestimmung geht sozusagen auf die Messung des Dampfdruckes bei constantem Volum hinaus. Meine Methode verhält sich also zu der V. Meyer's wie die Messung des Spannungscoëfficienten zu der des Ausdehnungscoëfficienten. Man könnte aber auch eine Volumenmessung an diesem Apparate ausführen, indem man den Schenkel C mit einer Volumskala versieht und beim Versuche den Druck künstlich constant herstellt, so oft man eine Ablesung macht. Gegen den Uebertritt von Dampf aus A nach B und k würde diese Modification aber viel weniger Sicherheit gewähren, auch setzt sie eine genaue Messung der Temperatur der Luft in C voraus.

Um den Siedepunkt zu erniedrigen, könnte man auch bei meiner Methode mit einem möglichst niederen Anfangsdruck beginnen, wenn die Manometerschenkel nur genügend lang sind.

Ich halte meine Methode einer grösseren Genauigkeit fähig als jene von V. Meyer, also dort für angezeigt, wo es sich um experimentelle Prüfung theoretischer Beziehungen, z. B. bei der Dissociation, handelt, dagegen ist V. Meyer's Methode ungleich einfacher und daher für die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen bei Weitem vorzuziehen.

Innsbruck, 17. Januar 1879.

45. Paul Tönnies: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

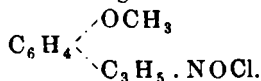
(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Notiz¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe Additionsprodukte von Salpetrigsäureanhydrid zu denselben entstehen.

Es war zu erwarten, dass das Chloranhydrid der salpetrigen Säure, das Nitrosylchlorid, ein ähnliches Verhalten zeigen würde, was denn auch in der That der Fall ist. So giebt Nitrosylchlorid mit Amylen eine prächtig krystallisirende Verbindung, welche sich durch die Analyse als das Additionsprodukt beider erwies: $C_5H_{10}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	44.3	44.4
H	7.4	verunglückt
N	10.3	10.5
Cl	26.2	26.

Anethol liefert die Verbindung



	Berechnet	Gefunden
C	56.2	56.2
H	5.6	5.5
N	6.6	6.9
Cl	16.6	16.6.

Bei der Reduction der Amylenverbindung entsteht Amylamin, dessen Platinsalz beim Glühen 33.8 pCt Platin hinterliess, die Formel

¹⁾ Diese Berichte XI, 1511.