

erscheinungen zunächst an einfacher zusammengesetzten Dibromsäuren genauer zu studiren, und wir beabsichtigen daher, in dieser Richtung einige orientirende Versuche zu unternehmen.

Stuttgart, chem. Laborat. des Polytechnicums, Januar 1879.

54. J. W. Brühl: Ueber die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.

(Eingegangen am 24. Januar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den letzten Jahren sind zur Vervollkommnung keines analytischen Hilfsmittels so vielseitige und, man kann sagen, so erfolgreiche Versuche angestellt worden, als zur Ausbildung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung. — Namentlich werden die so genial erdachten und einfachen Methoden des Hrn. Victor Meyer sich ohne Zweifel raschen Eingang in die chemischen Laboratorien verschaffen. Dieselben sind in den meisten Fällen anwendbar, und wo es sich um die Ermittlung der specifischen Gewichte der Dämpfe sehr hoch siedender Körper handelt, werden sie das von Deville und Troost modificirte Dumas'sche Verfahren, welches bis dahin allein hier anwendbar war, gewiss verdrängen. Neben jenen jüngsten Concurrentinnen wird jedoch die ältere Gay-Lussac-Hofmann'sche Methode, welche heut allen Chemikern geläufig ist und es überdies ebenfalls gestattet die Dampfdichte ziemlich hoch siedender Körper zu bestimmen, im Gebrauch bleiben, zumal unter Umständen, bei welchen die Victor Meyer'schen Methoden überhaupt den Dienst versagen. Es sind das diejenigen Fälle, wo man es mit leicht dissociirbaren oder sonst zersetzlichen Körpern zu thun hat, und ein Verdampfen unter dem Luftdruck nicht ohne partielles Zerfallen der Substanzen bewirkt werden kann. In solchen, häufig genug vorkommenden Fällen wird man nach wie vor ausschliesslich zu der Bestimmung im Vacuum zurückgreifen müssen.

Demnach erschien es nicht ohne Interesse, zu ermitteln, bis zu welchen Grenzen diese Methode dann anwendbar sei.

In einer schon vor mehr als zwei Jahren in diesen Berichten¹⁾ erschienenen Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass es gelingt, durch dieses Verfahren bei 100° Substanzen, welche erst bei 250° siedend, in Gase zu verwandeln, und dass man durch Anwendung von Anilindampf als Erwärmungsmittel die Gasdichte von bis ca. 300° siedenden Körpern mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. — Es blieb hiernach nur übrig zu ermitteln, ob es durch Anwendung höherer Temperaturen möglich sei, Substanzen in Dampfform zu ver-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1368.

wandeln, deren Kochpunkt dem des Quecksilbers nahe kommt. — Ich habe schon vor längerer Zeit Versuche darüber angestellt, ob eine Erhöhung der Temperatur des Verdampfungsmittels den ungünstigen Umstand der Druckvermehrung im Barometerrohr aufzuwiegen vermag.

Was zunächst die Art der Erwärmung anbetrifft, so bediente ich mich hierzu des Dampfes des bei ca. 270° siedenden Amylsalicylats und des Methyl-diphenylamins. Die meisten Versuche wurden mit dieser bei 290—295° siedenden Flüssigkeit, welche einen Handelsartikel bildet, ausgeführt. — Da ich mich aber weiter und hoher Glasröhren bediente, so zog ich es vor, den erwärmenden Dampf in alter Weise von oben eintreten zu lassen, weil es kaum anders möglich gewesen wäre in allen Theilen des Vacuums eine gleichmässige Temperatur zu erhalten. Das an beiden Seiten offene Umhüllungsrohr wurde durch im Folgenden näher beschriebene Metallstücke einerseits mit dem Kessel, andererseits mit dem Barometerrohr in Verbindung gebracht. Das Mantelrohr wurde ferner, um dem Zerspringen desselben und des eingeschlossenen Barometers bei dem plötzlichen Eintritt der heissen Dämpfe vorzubeugen und die Wärmeabgabe nach Aussen auf das möglichst geringste Maas zu reduciren, in seinem oberen, das Vacuum umhüllenden Theil mit einem Futteral aus Watte und Papier umgeben. In der That ist bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln ein Zerspringen der Glasrohre niemals vorgekommen, und die Wärmestrahlung blieb so gering, dass beim Circuliren des fast 300° heissen Dampfes im Innern des Mantelrohrs, die äussere Papierhülle, selbst nach $\frac{1}{4}$ Stunde und länger andauerndem Erhitzen, nur schwach angewärmt wurde.

Die Bestimmung des Volumens der verdampften Substanz wurde in der in der citirten Abhandlung beschriebenen Weise vorgenommen.

Der Druck, B_0 , wurde auf ebenfalls früher angegebenem Wege ermittelt. Das Barometerrohr wurde demnächst ohne die Substanz einzuführen erhitzt. Durch die Tension des Quecksilbers sank die Kuppe beim Erwärmen mit Methyl-diphenylamin schon allein um ca. 200 mm. Nun wurde, ohne irgend etwas an dem Apparate zu ändern, die Substanz eingeführt und abermals erhitzt. Die Differenz der Höhen beider Barometersäulen giebt die Tension der verdampften Substanz an und zwar befreit von allen Fehlerquellen, welche durch Eliminirung der Spannkraft des Quecksilbers, sowie durch Reduction der ungleichmässig erwärmten Quecksilbersäule auf 0° auf dem Wege der Rechnung hier entstehen müssen.

Hr. A. W. Hofmann hat vor einiger Zeit¹⁾ ein sehr sinnreiches Verfahren angegeben, um die ungleichmässige Erwärmung der Quecksilbersäule unschädlich zu machen, indem er nach Beendigung des

¹⁾ Diese Berichte IX, 1804.

Versuches das offene Ende des Barometerrohrs durch eine Kautschukplatte abschliesst und nun das über die Wanne herausragende Quecksilber sich in seiner ganzen Ausdehnung auf die Temperatur der Umgebung abkühlen lässt. Arbeitet man bei niedrigen Temperaturen bis zu 100° , bei welchem die geringe Spannkraft des Quecksilbers nicht in Betracht kommt, so ist diese Art der Beobachtung gewiss recht bequem, wenn indessen bei hohen Temperaturen gearbeitet wird, so muss von dem Druck im Barometerrohr die beträchtliche Tension des Quecksilberdampfes in Abzug gebracht werden. Man muss hierzu aber die Temperatur der oberen Säule während der Erhitzung mit vollendeter Genauigkeit kennen. Die Fehlerquelle, welche dadurch entsteht, dass man diese Temperatur nicht mit Schärfe ermittelt, giebt sich schon beim Erwärmen mit Anilindampf in den Resultaten zu erkennen. Würde man, um einen eclatanten Fall zu wählen, bei Temperaturen arbeiten, welche zwischen $280-300^{\circ}$ liegen, so würde, da hier im Mittel der Temperatursteigerung von 1° eine Tensionszunahme von ca. 5 mm entspricht, durch einen Fehler von 2° in der Bestimmung der Temperatur des Quecksilbers, welcher bei so hohen Wärmegraden leicht vorkommen kann, der in Berechnung gezogene Druck um 10 mm von der Wahrheit abweichen, ein Fehler, welcher jede Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen vollständig unmöglich macht.

Da nach meinem Verfahren das Barometerrohr einmal ohne und einmal mit Substanz erhitzt wird und in beiden mit demselben Verdampfungsmittel und mit gleicher Quantität desselben, so wird auch die Tension des Quecksilbers in beiden Fällen dieselbe sein, und die Differenz der Depressionen in beiden Theilen des Versuches stellt demnach den Druck dar, welchem die verdampfte Substanz selbst ansucht. Die Tension des Quecksilbers wird daher ohne Fehler eliminirt, gleichgiltig ob die Temperatur des Verdampfungsmittels und demnach der oberen Quecksilbersäule ganz genau oder nur annähernd bestimmt wurde, vorausgesetzt nur, dass sie bei beiden Beobachtungen gleich war.

Die Berechnung des Drucks geschieht nach der Hofmann'schen Methode durch den Ausdruck

$$B_0 = \frac{h}{1 + 0,000181 \vartheta} - s_1,$$

wo h die Höhe der erkalteten Quecksilbersäule bezeichnet, ϑ die Temperatur der umgebenden Luft, s_1 die Spannkraft des Quecksilbers bei der Temperatur des Verdampfungsmittels, resp. der oberen Barometersäule. Nach meinem Verfahren ermittelt man den Druck durch die Gleichung

$$B_0 = \frac{b - b'}{1 + 0,000181 t}.$$

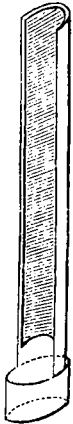
Eine fehlerhafte Beobachtung von t um mehrere Grade kommt daher hier gar nicht in Betracht, da diese Zahl mit dem kleinen Ausdruck 0,000181 multiplicirt wird. In der ersten Gleichung derselben wirkt sich der ganze Fehler einer ungenauen Ermittlung von t auf den Ausdruck s_1 , die Tension des Quecksilbers, welcher diesen Werth um 10 Einheiten und mehr verändert und daher die Bestimmung von B_0 ganz illusorisch machen kann.

Bei meinen hier zu erwähnenden Versuchen befand sich ein Thermometer in dem Dampfkessel, ein anderes im Innern des Mantelrohrs, mit dem Gefäss an der Ausflussöffnung. Trotz der hohen Temperatur von fast 300° gelang es durch den Schutz des Umhüllungsrohrs eine ganz gleichmässige Wärmevertheilung zu erzielen. Bei beiden Erhitzungen zeigten die Thermometer unter sich keine Differenzen.

Es wurde jedesmal so lange Dampf durchgeleitet, bis die Thermometer in beiden Theilen des Versuchs die gleiche Temperatur anzeigten und im Kühlgefäss ein gleiches Volumen des Destillats condensirt war. Da zugleich die Flamme unter dem Dampfkessel in beiden Fällen möglichst gleich hoch erhalten wurde, so war auch die Dauer der Erwärmung dieselbe, so dass angenommen werden konnte, dass die Temperatur der oberen Quecksilbersäule bei beiden Beobachtungen gleich hoch sei, wenn dieselbe vielleicht auch durch Wärmeleitung nach der Wanne um einige Grade hinter der Temperatur des Verdampfungsmitteis zurückgeblieben sein sollte, da diese Wärmeleitung in beiden Theilen des Versuchs gleich gross sein musste.

Das Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen erheischte mehrere Abänderungen des sonst üblichen Apparats, deren zum Theil im vorhergehenden schon Erwähnung geschah. Da die getroffenen Einrichtungen sich auch für gewöhnliche Dampfdichtbestimmungen eignen und namentlich die Zerbrechlichkeit des Apparats vermindern, so mögen auch noch die übrigen Theile hier beschrieben werden.

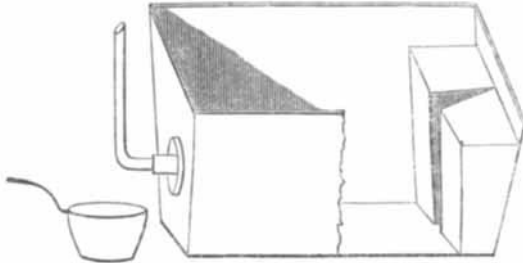
Fig. 1.



Um eine möglichst grosse Barometerleere zu gewinnen, bediente ich mich sehr weiter und hoher Glasröhren, von ca. 3 cm innerem Durchmesser und 1.5 m Länge. Begreiflicherweise ist es indessen gefährlich, ein so voluminöses Rohr, mit Quecksilber gefüllt, mit freier Hand in der Wanne umzukehren. Zu dem Zwecke stellt man dasselbe daher in eine ca. 1 m lange und 3—4 cm weite eiserne Rinne (Fig. 1), welche an der inneren Seite mit einem Tuchstreifen ausgekleidet ist und an dem einen Ende mit einem eimerförmigen Ansatz versehen ist, in welchen ein ausgehöhltes Stück Kork hineingedrückt wird. Die Öffnung des Glasrohrs wird mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Man kann nun das Rohr sammt Rinne ganz gefahrlos umkehren und in die Wanne stellen.

Ich habe mir eine Wanne (Fig. 2) aus Gusseisen herstellen lassen, welche eine hohe und schmale Brücke mit keilförmigem Spalt enthält, auf die man zwei dicke Kautschukplatten mit Siegellack aufklebt. An der gegenüber liegenden Schmalseite ist ein Röhrchen zum Abfluss des überschüssigen Quecksilbers eingeschraubt. Da

Fig. 2.

 $\frac{1}{4}$ natürl. Grösse.

bei beiden Beobachtungen des Standes der Quecksilberkuppe das Niveau in der Wanne gleich hoch sein muss, so füllt man dieselbe soweit an, dass das Metall aus dem Seitenrohr eben auszufliessen beginnt.

Das beiderseits offene Glasrohr, in welchem der erwärmende Dampf circulirt, wird an dem oberen Ende mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, in den ein rechtwinklig gebogenes Messing-

Fig. 3.

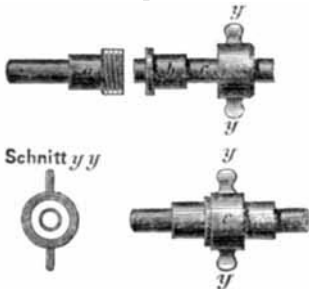
 $\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.

Fig. 4.

 $\frac{1}{3}$ natürl. Grösse.

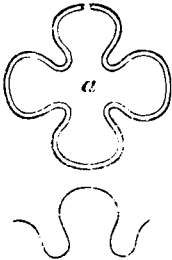
rohr einige Centimeter tief hineinragt. An dem horizontalen Arm desselben ist ein Ansatzstück (Fig. 3 a) angelöthet, welches auf der Ausenseite einige Schraubenwindungen trägt und eine Büchse bildet in die ein Bleiring gelegt werden kann. In diesen wird durch die eiserne Schraubenmutter yy das andere Ansatzstücke b hineingepresst, welches mit dem in den Dampfkessel führenden rechtwinklig gebogenen Rohr verlöthet ist. Fig. 3 c zeigt die beiden Theile mit einander luftdicht verbunden. Durch die Erhitzung dehnt sich die messingne Schraube bedeutend stärker aus, als die eiserne Mutter, so dass der

Schluss des Apparats um so vollkommener wird, je höher die Temperatur steigt.

Die Verbindung des Umbüllungsrohrs mit dem Barometer einerseits und dem Kühlgefäss andererseits geschieht auf ähnliche Weise. Zu dem Ende dient die cylindrische eiserne Hülle (Fig. 4), in die ein Seitenrohr eingeschraubt ist, auf welchem die aus demselben Metall hergestellte Schraubenmutter frei hingleiten kann. Das mit dem Kühlgefäss verlöthete Ansatzstück ist dagegen wieder aus Messing. Wendet man als Erwärmungsmittel Naphtalin an, so ist das Ansatzstück mit einem einfachen Kupferrohr verbunden, durch dessen Vorwärmung man das Erstarren des zuerst Uebergehenden verhindert. Die Hülse wird auf dem Barometer mit einem Kautschukring befestigt, ein zweiter auf den oberen Theil der Hülse gezogen und hier der Mantel aufgedrückt. Da nur der obere Rand der fest angepressten Kautschukringe mit dem Dampf in Berührung kommt, so leiden dieselben durch die Erhitzung wenig.

Fig. 5 verdeutlicht eine kleine Einrichtung, welche dazu dient das Barometer im Innern des Mantels senkrecht stehend zu erhalten. Es ist dies ein federnder Eisendraht, welcher zuerst in der Weise wie

Fig. 5.



die dies Fig. 5a zeigt, gebogen wird, und dessen vier flügelartige Stücke dann, wie in der Figur ungefähr veranschaulicht, heraufgedrückt werden.

Als Instrument zur Bestimmung des Druckes (so wie des Volumens) im Barometerrohr kann man sich eines nur etwa 10—20 cm langen, pendelartig aufgehängten Maassstabes bedienen, da es durch Auffüllen der Wanne bis zum Herausfliessen des Quecksilbers aus dem Ansatzrohr nicht nöthig ist, den Maassstab die Oberfläche des Metalls in der Wanne berühren zu lassen. Man braucht vielmehr nur den Abstand der Quecksilberkuppen bei der ersten und zweiten Erhitzung von der Marke auf dem Barometerrohr zu messen, um die Tension der vergasteten Substanz und das Volumen zu erfahren.

Die Frage, deren Beantwortung mit Hilfe des hier beschriebenen Apparate erstrebt wurde, war nun die: Bis zu welchen Grenzen ist die Methode der Dampfdichtebestimmung im Barometerrohr anwendbar? Gelingt es durch Erhöhung der Temperatur des Verdampfungsmittels den ungünstigen Einfluss der gleichzeitigen Druckvermehrung so weit zu überwinden, dass es möglich wird, Substanzen zu vergasen, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe kommen?

Aus den Regnault'schen Tabellen ist es bekannt, dass die Spannkraft des Quecksilberdampfes, welche zwischen 0 und 200° sehr langsam wächst, von dieser Temperatur aufwärts in immer beschleunigter Weise zunimmt. So beträgt

bei der Temperatur	die Spannkraft
200 ^o	19.9 mm
220	34.7
240	58.5
260	96.7
280	155.2
300	242.2.

Wendet man daher als Verdampfungsmittel statt Anilin eine viel höher siedende Substanz an, z. B. Amylbenzoat, Siedepunkt 260^o, so wird der Druck, welchen der zu vergasende Körper überwinden muss, um das achtfache gesteigert (von 12 auf 96,7 mm).

Man weiss, dass eine Temperatursteigerung von 20—30^o unter dem normalen Siedepunkt eines Stoffes genügt, um denselben unter gewöhnlichem Luftdruck in Gasform zu verwandeln. In der oben citirten Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass bei einer Quecksilbertension von 0.75 mm eine um 150^o und bei 12 mm noch eine etwa 100^o von dem normalen Siedepunkt entfernte Temperatur hinreicht, um die Vergasung der Substanzen zu bewirken. Ueber das Verhalten der Dämpfe bei Pressionen, welche zwischen diesen und der atmosphärischen liegen, ist bis dahin so gut wie nichts bekannt.

Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt, um bei verschiedenen Temperaturen, namentlich im Dampfe von Methyl-diphenylamin, die Gasdichte von Diphenylamin, Anthracen, Anthrachinon und auch Alizarin, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe stehen, zu bestimmen. Alle diese Körper verdampfen bei 290—295^o in grosser Menge, es gelingt jedoch nicht, diese Dämpfe in Gase zu verwandeln. Der von ihnen ausgeübte Druck ergiebt sich in allen Fällen weit niedriger, als er, dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz entsprechend, sein sollte.

So wurde z. B. in einem Raume von ca. 300 ccm die Dampfdichte des Phenanthrens, Siedep. 340^o, wiederholt zu bestimmen versucht. In diesem Volumen verdampfen bei 290—295^o, wie experimentell festgestellt wurde, etwa 250 mg dieses Körpers. Es gelang jedoch nicht, 25 mg in den Gaszustand überzuführen.

300 ccm vermögen bei derselben Temperatur gegen 400 mg dampfförmigen Diphenylamins, Siedep. 310^o, aufzunehmen. 25 mg, also $\frac{1}{16}$ der obigen Menge, kommen trotzdem nicht zum Vergasen.

Aehnlich verhalten sich Anthracen, Anthrachinon und Alizarin.

Interessant war besonders eine Reihe von Versuchen, welche mit Cumarin angestellt wurde. Die Gasdichte dieses bei 291^o siedenden Körpers habe ich ¹⁾ mehrfach im Anilindampf mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Im Dampf von Methyl-diphenylamin, also bei

¹⁾ Loc. cit.

der Temperatur des normalen Siedepunkts des Cumarins, gelang dies nicht. Die für B_0 , den Druck des Gases, erhaltenen Werthe fielen stets zu niedrig aus, offenbar, weil das Cumarin, welches bei 185° und unter einem Druck von 12 mm sich in Gasform verwandelt, bei ca. 295° und einem den obigen Druck fast um das zwanzigfache übersteigenden Werth, nicht mehr im Stande ist, sich in Gasmolekel aufzulösen.

Aus dem hier Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass es keinen Nutzen gewährt, bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere eine viel höhere Temperatur, als die durch Anilindampf erhältliche, anzuwenden. Höchstens dürfte eine Temperatursteigerung bis zu ca. 220° noch nutzbringend wirken, da durch die sehr rasch wachsende Tension des Quecksilberdampfs von dieser Temperatur ab, der Vortheil, welchen man behufs Vergasung einer Substanz durch Temperaturerhöhung zu erreichen sucht, durch die gleichzeitige, in viel beschleunigterem Maasse zunehmende Erhöhung des Druckes wieder vollständig aufgehoben wird.

Aachen, Januar 1879.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums.

55. J. W. Brühl: Ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 24. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die üblichen Methoden das zu physikalischen oder chemischen Zwecken zu benutzende Quecksilber von den darin enthaltenen, fremden Metallen zu befreien: Durchschütteln mit verdünnter Salpetersäure oder Eisenchlorid, führen bekanntlich bei starker Verunreinigung nicht zum Ziele. In solchen Fällen blieb bis dahin nichts Anderes übrig, als das Quecksilber wiederholt der Destillation zu unterwerfen, eine lästige und zeitraubende Manipulation, welche man, wenn immer möglich, zu vermeiden sucht.

Wie ungenügend die gewöhnlichen Reinigungsmethoden auf nassem Wege sind, davon hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit mich zu überzeugen, als durch einen unglücklichen Zufall eine Quantität von circa 25 kg Quecksilber durch Hineinfallen von einer erheblichen Menge flüssigen Wood'schen Metalls verunreinigt wurde. Sehr häufig wiederholte Waschungen mit Salpetersäure und mit Eisenchlorid, selbst tagelanges Durchfliessenlassen des Metalls in feinem Strahl durch eine hohe Schicht von Salpetersäure, nach der Methode von Lothar Meyer ¹⁾ erwiesen sich als vollkommen fruchtlos, und es war auf diese Weise nicht möglich das Quecksilber wieder in brauch-

¹⁾ Jahresberichte 1863, 660.