

### 37. Fr. Rüdorff: Zur Bestimmung des atmosphärischen Wasserdampfes.

(Eingegangen am 21. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in neuerer Zeit von verschiedenen Chemikern und Meteorologen vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes geben mir Veranlassung, auf einen Apparat aufmerksam zu machen, dessen ich mich schon seit längerer Zeit zu demselben Zweck bediene und welcher neben der Genauigkeit der Messung sich auch noch dadurch empfiehlt, dass derselbe die Bestimmung des Wasserdampfes als Vorlesungsversuch gestattet.

Unter den zur Bestimmung des Wasserdampfes vorgeschlagenen Methoden kann man die indirekten oder physikalischen und die direkten oder chemischen Methoden unterscheiden. Dass die auf chemischem Wege bewirkte direkte Messung die genauesten und zuverlässigsten Resultate giebt, ist allgemein anerkannt. Es lässt sich dieses Resultat entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege erlangen. Der erste Weg war der bisher nach dem Vorschlage von C. Brunner<sup>1)</sup> gewöhnliche, wenn es sich um eine möglichst genaue Messung handelte. Dieselbe ist indessen etwas umständlich und zeitraubend. Auf maassanalytischem Wege zum Ziele zu gelangen, ist neuerdings von Fr. Schwachhöfer<sup>2)</sup> versucht, jedoch dürfte einer allgemeineren Einführung des von ihm vorgeschlagenen Apparates der hohe Preis und die keineswegs einfache Handhabung desselben im Wege stehen. Th. Edelmann offerirt<sup>3)</sup> einen Apparat, in welchem aus einem abgemessenen Quantum Luft der Wasserdampf durch Schwefelsäure absorbiert und die dadurch bewirkte Druckverminderung an einem Manometer abgelesen wird.

Bei dem von mir benutzten Apparat ist ein Princip in Anwendung gebracht, welches ich schon vor längerer Zeit zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgas vorgeschlagen habe<sup>4)</sup>. Zu einem abgemessenen Quantum atmosphärischer Luft (etwa 1000 ccm), welche sich in einem geschlossenen Gefäss befindet, lasse ich aus einer Hahnbürette conc. Schwefelsäure fliessen. Dadurch wird der in der Luft enthaltene Wasserdampf absorbiert und folglich der Druck in dem Gefäss vermindert. Diese Druckveränderung zeigt sich an einem mit dem Gefäss verbundenen Manometer, dann wird so lange Schwefelsäure tropfenweise zugelassen, bis der ursprüngliche Druck wieder hergestellt ist. In diesem Fall ist der absorbirte Wasserdampf durch ein gleiches

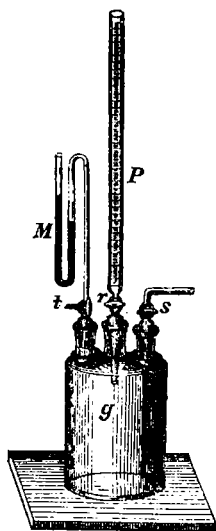
<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 20, 274. (1830.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. der östreich. Ges. für Meteorol. 13, 241. (1878.)

<sup>3)</sup> Wiedemann Ann. 6, 455. (1879.)

<sup>4)</sup> Journ. f. Gasbel. 1865; auch Pogg. Ann. 125, 75. (1865.)

Volumen Schwefelsäure ersetzt. Selbstverständlich ist hier unter dem Volumen des Wasserdampfes der Raum verstanden, welchen derselbe reducirt auf den herrschenden Barometerdruck einnehmen würde.



Der von mir benutzte Apparat ist in nebenstehender Figur abgebildet. In die 3 Hälse der Flasche *g* sind durchbohrte Stöpsel eingeschliffen, welche tragen: der mittlere Stöpsel *r* eine Hahnbürette *P*, welche in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt ist. Der zweite Stöpsel nach oben den Hahn *s* mit Glasrohr und nach unten ein Glasrohr, welches bis fast zum Boden der Flasche reicht. Der dritte Stöpsel trägt das Manometer *M* und den Hahn *t*. Dieser Letztere ist ein Zweiweghahn und verbindet in der einen Stellung das Gefäss mit dem Manometer, in der andern das Gefäss mit der äussern Luft. Das Manometer wird mit einer leicht beweglichen, nicht hygroskopischen und nicht flüchtigen Flüssigkeit gefüllt. Quecksilber ist zu wenig empfindlich und Oel zu dickflüssig. Am besten eignet sich verdünnte Schwefelsäure von spec. Gew. 1.300. Dieselbe

ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt der Luft weder merklich hygroskopisch, noch verdampft Wasser aus derselben, ist aber fast ebenso leicht flüssig als Wasser.

Der Inhalt des Gefässes *g* wird aus dem Gewicht des Wassers ermittelt, welches dasselbe bis zu den Hähnen *r*, *s*, *t* fasst.

Zur Anstellung eines Versuches werden die Schliffstücke aus den Hälsen entfernt, mit einem kleinen Blasebalg wird die Luft aus dem Gefäss ausgetrieben und die Schliffstücke wieder bei geöffneten Hähnen eingesetzt. Nachdem die Hähne geschlossen sind, wird die Bürette mit Schwefelsäure gefüllt und der Hahn *t* so gestellt, dass die Verbindung des Manometers mit dem Gefäss hergestellt ist. Selbstverständlich muss der Apparat und die Schwefelsäure durch längeres Verweilen im Versuchsraum dessen Temperatur angenommen haben. Der gleichhohe Stand der Flüssigkeit im Manometer zeigt, dass die Luft im Gefäss unter dem Druck der Atmosphäre steht. Lässt man nun durch Drehung des Hahnes *r* vorsichtig etwas Schwefelsäure in das Gefäss fließen, so wird der Wasserdampf absorbirt und das Gleichgewicht im Stande des Manometers gestört. Durch ferneres Zulassen von Schwefelsäure wird dann das Gleichgewicht wieder hergestellt und dann ist der absorbirte Wasserdampf durch ein gleiches Volumen Schwefelsäure ersetzt. Dasselbe wird an der Bürette direkt abgelesen und durch Rechnung der Procentgehalt der Luft an Wasserdampf

gefunden. Der Wasserdampf wird durch die Schwefelsäure sehr rasch absorbiert, besonders, wenn man die Oberfläche desselben dadurch vergrößert, dass man durch Anfassen der Pipette den Apparat so neigt, dass die in Tropfen einfließende Säure auf die Seitenwände des Gefäßes trifft. In etwa 5—6 Minuten ist ein Versuch beendet.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode stellte ich 3 Versuche nach einander an. Um den Apparat nach einem Versuch rasch für einen folgenden zu reinigen, werden die Schliffstücke entfernt, die Flasche wiederholt mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich mit entwässertem Aether ausgespült. Ist der Aether durch Abtropfen entfernt, so wird die letzte Spur durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalges entfernt. Die Bürette wird in derselben Weise gereinigt. Bei dreien hintereinander angestellten Versuchen wurden folgende Mengen Schwefelsäure verbraucht, denen die nebenstehenden Procente an Wasserdampf entsprechen:

|                    |              |           |             |
|--------------------|--------------|-----------|-------------|
| 10.2 ccm $H_2SO_4$ | entsprechend | 1.05 pCt. | Wasserdampf |
| 10.0 - - -         |              | 1.03 - -  |             |
| 10.2 - - -         |              | 1.05 - -  |             |

Eine Versuchsreihe zu anderer Zeit ergab:

|                    |              |           |             |
|--------------------|--------------|-----------|-------------|
| 11.4 ccm $H_2SO_4$ | entsprechend | 1.18 pCt. | Wasserdampf |
| 11.5 - - -         |              | 1.19 - -  |             |
| 11.5 - - -         |              | 1.19 - -  |             |

Der Apparat hatte 965 ccm Inhalt.

Durch die Gewichtsanalyse nach der Brunner'schen Methode fand ich in einem im Winter angestellten Versuch 0.642 Vol. pCt. und mit meinem Apparat 0.650 Vol. pCt. Wasserdampf.

Wünscht man aus den Angaben des Apparates den Partialdruck, welchen der Wasserdampf ausübt, zu finden, so ergibt sich dieser in folgender Weise: Enthält die Luft 1 Vol. pCt. Wasserdampf, so übt derselbe auch  $\frac{1}{100}$  des Druckes aus. Bezeichnet man daher allgemein mit  $v$  das Volumen des in 100 Vol. Luft enthaltenen Wasserdampfes und mit  $b$  den in Millimetern ausgedrückten Barometerstand, so ergibt sich der Partialdruck des Wasserdampfes  $= \frac{v \cdot b}{100}$  mm. Aus den in den Lehrbüchern der Chemie und Physik enthaltenen Tabellen lässt sich hieraus dann der Thaupunkt leicht finden.

Um den Apparat mit draussen befindlicher Luft leicht füllen zu können, verbindet man das dem Knebel des Hahnes  $t$  gegenüber angesetzte Glasrohr mit einer ins Freie führenden Röhrenleitung und das Glasrohr am Hahn  $s$  mit einem Aspirator, mit dessen Hülfe man Luft durch den Apparat saugt. Es reicht aus, wenn man das 5 bis 6fache Vol. Luft durchsaugt, um die im Apparat befindliche Luft völlig zu verdrängen.

Es ist einleuchtend, dass man mit Hilfe dieses Apparates alle diejenigen Gase, welche in einer Gasmischung in kleiner Menge enthalten sind, bestimmen kann, es bedarf dazu nur einer entsprechenden, absorbirenden Flüssigkeit. Dass sich der Apparat aus einer dreihalsigen Flasche, Korkstöpseln, Glasröhren und einer Hahnbürette in einfacher Weise herstellen lässt, ist wohl selbverständlich.

**38. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme des Cyans.**

(Eingegangen am 26. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Annales de chimie et de physique (5) Vol. 18, p. 347 schreibt Hr. Berthelot: „J'avais signalé en 1864 cette circonstance, ignorée jusque-là, que le cyanogène est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments.“ Die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans aus seinen Bestandtheilen hatte ich aber schon 10 Jahre früher besprochen, nämlich im Jahre 1854. In einer Abhandlung in Poggendorff's Annalen Bd. 92, S. 55, wo ich die Wärmeabsorption bei der Bildung des Stickoxyduls, der Chlorsäure und der Salpetersäure bespreche, steht: „Ebenso wird durch Zersetzung des Cyans eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, nach Dulong 4900° Die Abneigung des Kohlenstoffs gegen den Stickstoff ist demnach sehr gross, und die Verbindung nicht direct darstellbar.“ Auf unsere jetzt üblichen Atomgewichte bezogen, würde die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans (N, C) das Achtfache oder 39200° nach Dulong's Versuchen betragen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1880.

**39. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss der Pyridinricarbonsäure aus den Chinaalkaloiden.**

(Eingegangen am 28. Jan. 1880; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft des Jahrgangs XII dieser Berichte findet sich auf Seite 2331 eine Arbeit von Skraup, welche uns veranlasst, unserer Notiz „Ueber Carbonsäuren des Pyridins“<sup>1)</sup> einige Ergänzungen hinzuzufügen.

Skraup theilt daselbst mit, dass er die Cinchoninsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Tricarboxypyridinsäure verwandelt hat. Letztere betrachtet er als identisch mit der von uns durch directe Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen gleichnamigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 61.